Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



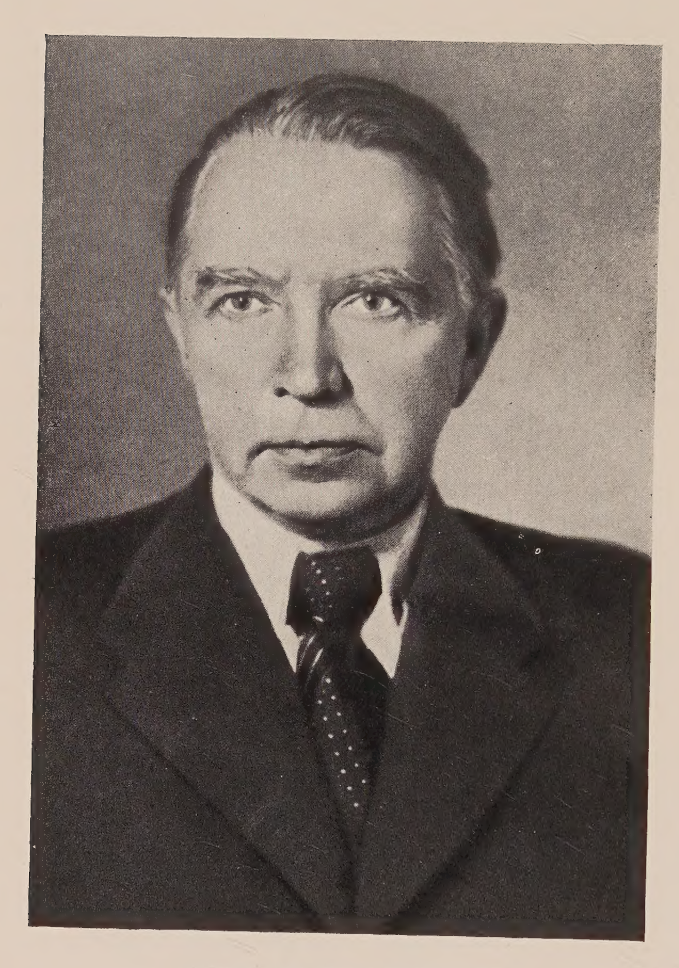
1

ЯНВАРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

Адрес радакции: Москва, Б. Калужская, 14
Отделение химических наук


CHEMICAL ABSTRACTS
WASHINGTON, D.C.



АЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ
ВИНОГРАДОВ

Дорогой и глубокоуважаемый Александр Павлович!

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сердечно приветствуют и поздравляют Вас со славным шестидесятилетием. Ваша многолетняя и многообразная научная деятельность в области геохимии, аналитической химии и в смежных областях естествознания широко известна всей нашей стране и далеко за ее пределами.

Шлем Вам, дорогой Александр Павлович, самые лучшие пожелания здоровья, дальнейших успехов в развитии научных и прикладных вопросов естествознания на благо нашей Родины.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР
РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК, СССР,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

А. И. САРАХОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА КВАРЦЕ

СООБЩЕНИЕ 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ

В развитии теории адсорбции особо важное место занимает исследование адсорбции на непористых адсорбентах, так как это позволяет сделать некоторые выводы о взаимодействии молекул в адсорбированном состоянии как между собой, так и с поверхностью адсорбента. С этой точки зрения большой интерес представляет изучение адсорбции на кристаллических непористых адсорбентах с сравнительно однородной и известной поверхностью, химический состав которой подобен составу поверхности промышленных адсорбентов. Однако в литературе имеется пока еще мало исследований подобного рода, что объясняется большими экспериментальными трудностями измерения адсорбции на таких адсорбентах. Удельные поверхности непористых адсорбентов в сотни раз меньше поверхностей обычных адсорбентов и, следовательно, чувствительность методов для их исследования должна быть повышена в сотни раз по сравнению с обычными методами.

Современная техника измерения адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах сводится, в основном, к трем методам: объемному, весовому и созданному недавно методу независимого взвешивания [1]. В общем случае трудно отдать предпочтение какому-либо из этих методов, так как их точность в значительной мере зависит от исследуемых систем и ни один из них не является достаточно универсальным. Однако для изучения адсорбции на непористых адсорбентах паров веществ с небольшой упругостью пара лучшим методом был бы весовой, если бы его точность удалось повысить до точности метода независимого взвешивания или наибольшей точности, достигнутой в объемных методах. Это можно было бы сделать за счет повышения чувствительности применяемых весов.

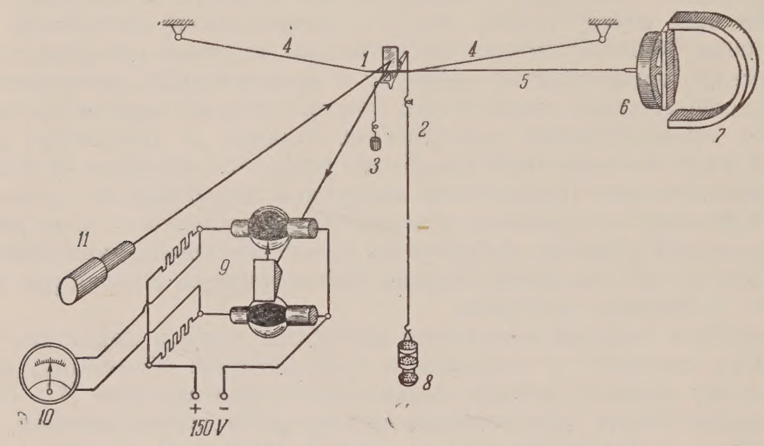
Низкая точность весового метода объясняется не вообще малой чувствительностью весов, применяемых для адсорбционных измерений, а тем, что при применении весового метода приходится взвешивать одновременно с адсорбированным веществом и самый адсорбент, вес которого во много раз превышает вес адсорбированного вещества и является бесполезным балластом при взвешивании. При исследовании адсорбции на непористых адсорбентах соотношение весов адсорбент : адсорбированное вещество доходит при средних значениях адсорбции до 1000 : 1 и больше. В связи с этим относительная чувствительность весов, т. е. отношение абсолютной чувствительности к максимальной навеске, должна быть $\sim 1 \cdot 10^{-7}$, если желательная точность метода должна быть не ниже точности других современных методов. Заметим, что обычно применяемые сорбционные весы имеют относительную чувствительность $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ [1].

Вообще говоря, весы с относительной чувствительностью $1 \cdot 10^{-7}$ не являются редкостью, так как еще Менделеев в 1895 г. [2] работал на весах с относительной чувствительностью $1 \cdot 10^{-9}$, а в настоящее время весы с чувствительностью $1 \cdot 10^{-9}$ или близкой к этому значению уже имеются во многих лабораториях. К сожалению, специфичность адсорбционных измерений полностью исключает применение для этой цели стандартных весов, выпускаемых промышленностью. Вследствие этого каждый иссле-

дователь, избравший весовой метод измерения адсорбции, должен сам строить, а часто и конструировать весы, отвечающие соответствующим требованиям.

В литературе описаны десятки конструкций микровесов (см., например, обзорные статьи [3—5]), построенных для самых различных, в том числе и для адсорбционных целей. Критическое рассмотрение более пятидесяти работ, описывающих различные конструкции весов, показало, что лучшими весами, подходящими для исследования адсорбции на непористых адсорбентах, являются весы Гульбрансена [6, 7], улучшенные Родиным [8]. Однако и эти весы имеют несколько малую относительную чувствительность и обладают рядом конструктивных недостатков. Следует отметить, что почти все описанные весы построены без надлежащего теоретического анализа и расчета.

На основании приведенных выше соображений мы поставили перед собой задачу: сконструировать и построить адсорбционные весы с отно-



Фиг. 1. Принципиальная схема весов

сительной чувствительностью $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ при нагрузке в 1 г и с максимальным изменением веса адсорбента вследствие адсорбции ~ 2 мг. В основу конструкции были положены крутильные коромысловые микровесы. Выбрав определенную схему весов, мы провели их детальный расчет, при этом было получено общее уравнение чувствительности весов такого типа и количественно оценены все факторы, влияющие на чувствительность. Схема весов показана на фиг. 1: короткое коромысло *1* с длиной плеча в 1 см, сделанное из палочек плавленого кварца, подвешено на двух поддерживающих кварцевых нитях *4*; эти нити диаметром ~ 25 μ и длиной по 10 см, расположенные почти горизонтально, обеспечивают качания коромысла вокруг его горизонтальной оси (аналогично центральной призме в аналитических весах). К концам коромысла припаяны кварцевые нити *2* диаметром ~ 8 μ, служащие подвесами чашки с адсорбентом *8* и уравновешивающего ее противовеса *3*. Одновременно с одной из поддерживающих нитей *4* к коромыслу припаяна еще одна — крутильная нить *5*, которая другим концом припаяна к оси отсчетного лимба *6*. Крутильная нить имеет диаметр ~ 15 μ и длину 15 см. С отсчетным лимбом *6* жестко связана железная пластинка, при помощи которой можно вращать лимб магнитом *7*, расположенным снаружи стеклянной оболочки весов.

Рассмотрим действие весов. Допустим, что вначале коромысло приблизительно уравновешено в горизонтальном положении подбором веса противовеса с точностью до 0,1 мг. Затем, при помощи магнита *7* коромысло устанавливается точно в «нулевое положение», фиксируемое зеркалом, укрепленным на коромысле, и оптическим устройством, о котором подробнее будет сказано ниже. Угол закручивания крутильной нити, соответ-

ствующий начальному весу адсорбента, отмечается по лимбу *6*, имеющему деления через 1°. В дальнейшем всякое изменение веса адсорбента вследствие адсорбции или десорбции вызовет отклонение коромысла от нулевого положения. Это отклонение устраняется закручиванием крутильной нити; при этом угол закручивания будет пропорционален величине адсорбции или десорбции. Примененная крутильная нить допускает закручивание на 15 оборотов в обе стороны. Для отсчета целых оборотов нити к магниту *7* присоединен счетчик оборотов (не показанный на фигуре).

Разделение функций поддерживающей и крутильной нитей позволило значительно повысить прочность весов и увеличить допустимое изменение веса образца во время опыта. В противном случае суммарное напряжение в нити может достигать 60—80 кг/мм², что хотя и допустимо для кварцевых нитей такого диаметра, но уже близко к пределу прочности. Поэтому случайные толчки во время подвешивания грузов или во время взвешивания легко могут разрушить весы.

При расчете выяснилось, что для получения заданной чувствительности весов этой конструкции необходимо устанавливать нулевое положение с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ радиана. Известно, насколько трудно получить такую чувствительность при измерении малых углов обычными оптическими методами, например методом зеркала и шкалы. В данном случае применение подобных методов исключено, так как неоднородное по толщине стекло вакуумной оболочки весов делает невозможным наблюдение шкалы, а введение в оболочку окна из плоско-параллельного стекла весьма затруднило бы ее изготовление. Эти затруднения удалось преодолеть применением оптической схемы с фотоэлементами, принцип которой приведен на фиг. 1.

Слегка расходящийся луч света от осветителя со щелью *11* падает на зеркало весов и, отразившись от него, проходит через линзу (не показана на фиг. 1), которая фокусирует уменьшенное изображение щели на ребро призмы. Призма делит пучок света на две части, которые попадают на два фотоэлемента, включенные в схему моста *9*. При повороте коромысла количество света, попадающее на фотоэлементы, перераспределяется, и мост оказывается разбалансированным, что обнаруживается по показанию гальванометра *10*, включенного в диагональ этого моста. Следует отметить, что такое устройство, позволяющее сравнительно легко осуществить объективный отсчет малых углов до $1 \cdot 10^{-5}$ радиана, обладает еще одним весьма ценным свойством, а именно: делает возможным измерение малых углов с той же точностью и при мелких вибрациях зеркала. Следовательно, отпадает необходимость в применении специальных подвесов или фундаментов для приборов, боящихся тряски, передаваемой соседними установками, станками и т. д.

Определение чувствительности и калибрирование весов производилось по изменению пловучести в сухом воздухе двух грузов известных объемов, подвешенных на весах. Один груз, сделанный в виде стеклянного полого шарика, имел объем $4{,}5941 \pm 0{,}0002$ см³, второй, сделанный из слитка платины, имел объем $0{,}0479 \pm 0{,}0002$ см³. Объемы грузов определялись методом гидростатического взвешивания на аналитических весах. Весил каждый груз ~ 1 г. При таких грузах изменение давления в оболочке весов на 0,01 мм рт. ст. вызывало изменение разности «пловучести» их приблизительно на $8 \cdot 10^{-8}$ г, а диапазон давлений от 0 до 300 мм перекрывал всю рабочую область весов. Данные калибрирования показали прекрасную линейную зависимость между углом закручивания нити и изменением веса во всей исследованной области. Построенные на этом принципе весы имеют чувствительность $5{,}7 \cdot 10^{-8}$ г при навеске в 1 г и допускают изменение веса во время опыта до 2,5 мг. Следует отметить, что расчетная чувствительность весов хорошо совпадает с полученной экспериментально из данных калибрирования.

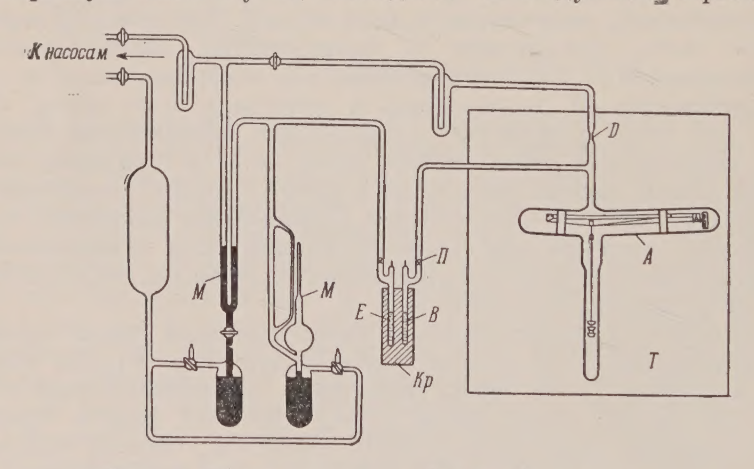
Расчет весов сводится, в основном, к определению диаметров и длин

нитей (поддерживающих, крутильной и нитей подвесов) и не выходит за рамки обычных задач сопротивления материалов. Отметим только, что диаметр и длина крутильной нити определяются заданным максимальным изменением веса и требующейся чувствительностью весов. Абсолютная чувствительность весов может быть вычислена по следующей формуле, полученной нами из условия равновесия коромысла весов:

$$\Delta P^* = \left[\frac{G\pi}{32}\left(\frac{d_1^4}{l_1} + \frac{2\,d_2^4}{l_2}\right) + \sqrt{PE\frac{\pi d_3^4}{64}} + (mb_2 + 2Pb_1)\right]\frac{\varphi}{a}, \qquad (1)$$

где ΔP — абсолютная чувствительность; E и G — модули упругости первого и второго рода кварца; P — нагрузка весов; d_1 и l_1 — диаметр и длина крутильной нити; d_2 и l_2 — диаметр и длина поддерживающих нитей; d_3 — диаметр нитей подвеса грузов; m — собственный вес коромысла; a — длина плеча коромысла; b_1 — расстояние между осью вращения коромысла и линией, проведенной между точками приложения к коромыслу сил подвесов грузов; b_2 — расстояние между осью вращения коромысла и центром тяжести собственно коромысла; φ — минимальный отмечаемый угол поворота коромысла. В этом уравнении весьма трудно определяемыми величинами являются b_1 и b_2, поэтому при расчете весов следует принять значение величины $(mb_2 + 2Pb_1)\frac{\varphi}{a}$, зависящей от балансировки коромысла, в несколько раз меньше ΔP. Затем собранные весы следует нагрузить номинальными навесками и в таком состоянии произвести окончательную балансировку коромысла до получения расчетной чувствительности. При этом величина $(mb_2 + 2Pb_1)\frac{\varphi}{a}$ будет приведена к принятому значению.

Общая схема установки приведена на фиг. 2. Собственно весы, собранные на металлическом каркасе и помещенные в запаянную стеклянную Т-образную оболочку A, находятся в воздушном термостате T.



Фиг. 2. Общая схема адсорбционной установки

Ампула B с адсорбируемым веществом, предварительно очищенным и обезгаженным, находится в криостате K_p и до начала адсорбционных измерений отделена от весов стеклянной перепонкой $П$. Вся система перед началом опыта подвергается длительной откачке, причем весы прогреваются до температуры приблизительно 70°, а адсорбент до 180—400°

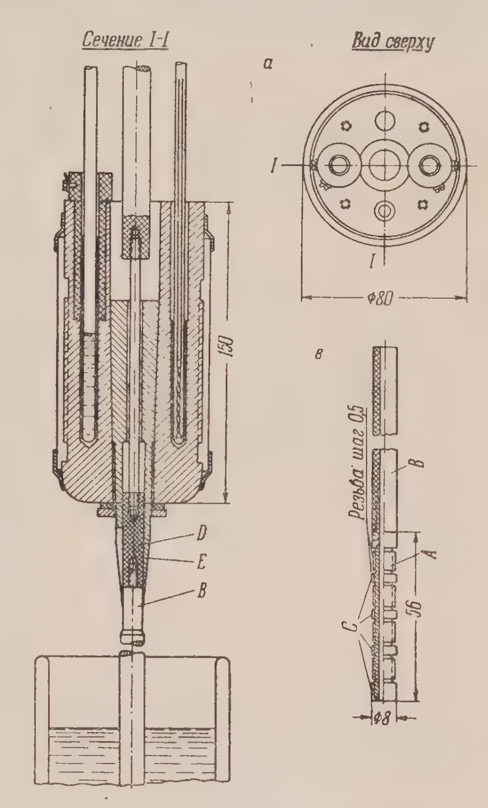
* Член $\sqrt{PE\frac{\pi d_3^4}{64}}$, определяющий величину изгибающего момента нити подвеса груза, жестко закрепленной на коромысле, получен по методу Попова [9].

в зависимости от его природы. После получения вакуума порядка 10^{-6} мм установка отпаивается от вакуумных насосов и манометрической части переплавлением перетяжки D. После этого пробивается перепонка $П$ и начинаются адсорбционные измерения.

Изменение давления пара адсорбируемого вещества в оболочке весов осуществляется при помощи криостата. Давление пара для веществ с известной зависимостью давления насыщенного пара от температуры вычислялось по температуре криостата или непосредственно измерялось, для чего в криостат была введена вторая ампула E, содержащая исследуемое вещество, соединенная с манометром Мак-Леода M_1 и V-образным ртутным манометром M_2.

Такая конструкция установки была продиктована необходимостью исключить из пространства, в котором находится адсорбент, пары ртути и вакуумной смазки, так как выяснилось, что ловушка из золотых стружек, обычно применяемая для поглощения паров ртути, не является надежной защитой, а адсорбция паров вакуумной смазки при такой чувствительности весов становится вполне заметной. Кроме того, наличие вакуумной смазки ограничивает выбор адсорбируемых веществ для данной установки.

В связи с этим нами был сконструирован и построен специальный криостат, устройство которого приведено на фиг. 3, a. Массивный медный блок охлаждается медным стержнем B, погруженным нижним концом в жидкий азот. Для грубого регулирования температуры криостата и для быстрого его охлаждения предусмотрена возможность изменять количество тепла, отводимого от блока в жидкий азот. С этой целью верхний конец D стержня B сделан из пластмассы с плохой теплопроводностью. При перемещении стержня по вертикали изменяется сечение теплового контакта по меди между стержнем B и конической медной трубкой E, имеющей хороший тепловой контакт с блоком, а следовательно, изменяется и скорость охлаждения блока.

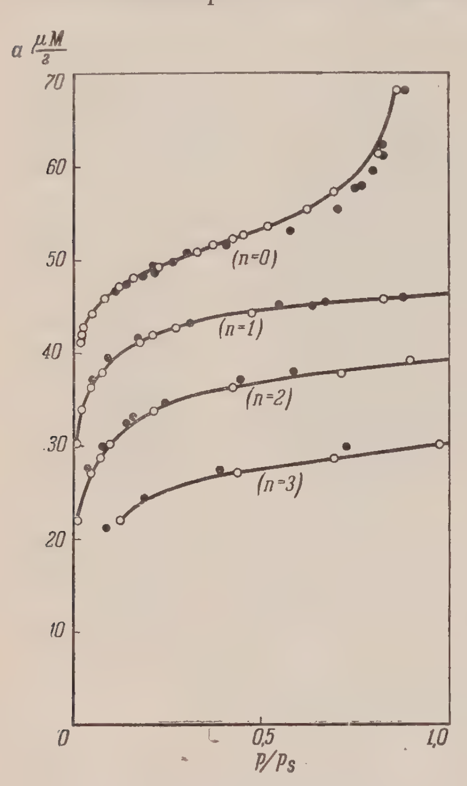


Фиг. 3. Устройство криостата и управляющего термометра

Большая теплопроводность меди позволяет получить в блоке достаточно равномерную температуру. Однако для уменьшения возможных градиентов температуры охлаждение блока производится в его центральной части, а электрический нагреватель расположен на наружной поверхности. С этой же целью ампулы с исследуемым веществом, управляющий и измерительный термометры находятся в отверстиях блока, расположенных симметрично относительно нагревателя и холодильника. Теплоизоляцией блока служит слой пористой пластмассы ПС-4 толщиной 5 см.

Точное регулирование температуры криостата осуществляется автоматически и температура может поддерживаться постоянной при любом заданном значении в интервале от —150 до +50°. Автоматическое поддер-

жание температуры осуществляется при помощи управляющего платинового термометра сопротивления, электронной схемы и нагревателя. Конструкция платинового термометра (фиг. 3,*в*) обеспечивает весьма хороший тепловой контакт между ним и блоком криостата, что значительно уменьшает тепловую инерцию термометра. Термометр изготовлен из платиновой проволоки диаметром 50 μ, уложенной в канавках парезки медной трубки *A*. Проволока изолирована от медной трубки слоем заполимеризованного бакелита. На трубке имеются пояски *C*, притертые к отверстию блока криостата. Проводники от термометра закрепляются в пластмассовой трубке *B*. Сопротивление термометра при комнатной температуре ~73 Ω.



Фиг. 4. Изотерма адсорбции паров метилового спирта при 25° на сернокислом барии

Управляющий термометр включен в мост Уитстона, питаемый переменным током с частотой 400 Hz (2 *V*) от маломощного одноламповогo генератора. Мост через трансформатор соединен с предварительным усилителем. Усилитель трехкаскадный апериодический с ограниченной полосой пропускания частот (от 100 до 800 Hz) на лапах типа 6Ж8. Предварительный усилитель через купроксный выпрямитель соединен с оконечным усилителем постоянного тока, который анодным током выходной лампы питает нагреватель криостата. Нагреватель криостата изготовлен из нихромовой проволоки диаметром 0,1 мм, уложенной в канавках нарезки, сделанной на наружной поверхности блока. Изоляция проволоки от блока осуществлена так же, как и в управляющем термометре, — бакелитом. Сопротивление нагревателя 2100 Ω.

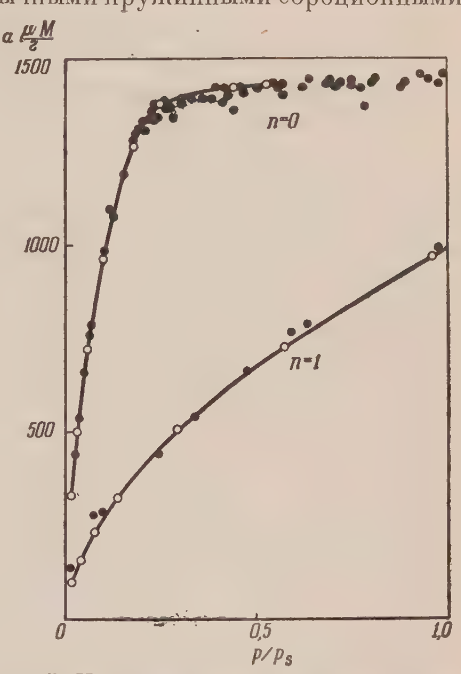
По чувствительности эта схема не уступает обычным схемам, применяемым для этой цели, т. е. схемам с зеркалом, гальванометром, фотоэлементом и тиратронным реле, однако она превосходит их в надежности и удобстве в работе. Изменение сопротивления управляющего термометра на 0,01 Ω, т. е. на 0,013% вызывает изменение тока в нагревателе криостата на 2mA при среднем рабочем токе 10—20 mA. Точность поддержания температуры криостата в течение нескольких часов составляет ±0,005°. В качестве примера укажем, что при работе с метиловым спиртом в области давлений ~1 мм рт. ст. давление в оболочке весов поддерживается постоянным с точностью ±0,04%.

Для проверки методики были поставлены специальные опыты: 1) была проверена работа криостата. Для этого была исследована зависимость упругости насыщенного пара н.гептана от температуры. Полученные экспериментальные данные очень хорошо совпали с литературными данными; 2) были проведены две серии измерений на хорошо изученных системах:

1. Получена изотерма адсорбции паров метилового спирта при 25° на сернокислом барии с удельной поверхностью 7 м²/г (фиг. 4). Все кривые представляют одну и ту же изотерму, но с последовательным увеличением масштаба в 10 раз по оси относительных давлений. Кружками обозначены

наши экспериментальные данные и через них проведены сплошные кривые, а черными точками обозначены экспериментальные данные, полученные Берингом и Серпинским [1] методом независимого взвешивания.

2. Получена изотерма адсорбции паров н. гептана при 20° на однородно-мелкопористом силикагеле с удельной поверхностью ~ 420 м²/г (фиг. 5). Обозначения те же, что и на предыдущем графике. Черными точками нанесены экспериментальные данные, полученные Киселевым и его сотрудниками [10] на установке с обычными пружинными сорбционными весами. Как видно на этих двух графиках, полученные нами изотермы вполне удовлетворительно совпадают с изотермами, полученными для этих же веществ другими авторами и другими методами. Следует отметить, что при исследовании адсорбции на силикагеле навеска его составляла всего 12 мг, так как при большей навеске величина адсорбции превысила бы рабочий диапазон весов.



Фиг. 5. Изотерма адсорбции паров н. гептана при 20° на однородно-мелкопористом силикагеле

Таким образом, проверочные опыты показали пригодность данного метода для исследования адсорбции паров на непористых кристаллических адсорбентах. Первым систематическим измерениям адсорбции на этой установке будет посвящено наше второе сообщение.

ВЫВОДЫ

1. Построена прецизионная адсорбционная установка для исследования адсорбции паров на непористых твердых адсорбентах, состоящая из весов с чувствительностью $5{,}7 \cdot 10^{-8}$ г, при нагрузке в 1 г и криостата для температур от —150 до + 50° с точностью поддержания температуры ±0,005°. В установке исключено действие паров ртути и вакуумной смазки на адсорбент, что, повышая надежность исследований, одновременно увеличивает выбор паров для исследований.

2. Проведенная проверка методики показала пригодность ее для прецизионных адсорбционных измерений на модельных адсорбентах с удельной поверхностью порядка 1 м²/г.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
3. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 7, 1950, стр. 383.
2. Д. И. Менделеев, Труды по метрологии, Стандартгиз, Л., 1936.
3. F. Emich, Abderhalden Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, 1, 3, 183 (1921).
4. G. Gorbach, Microchemie 20, 2—3, 254 (1936).
5. G. Singer, J. Phys. radium 12, 554 (1951).
6. E. A. Gulbransen, Trans. Electrochem. Soc. 81, 327 (1942).
7. E. A. Gulbransen, Rev. Sci. Inst. 15, 201 (1944).
8. T. N. Rhodin, J. Am. Chem. Soc. 72, 4343 (1950).
9. Е. П. Попов, Нелинейные задачи статики тонких стержней, ГТТИ, М., 1, 1948, стр. 81.
10. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН 77, 77 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

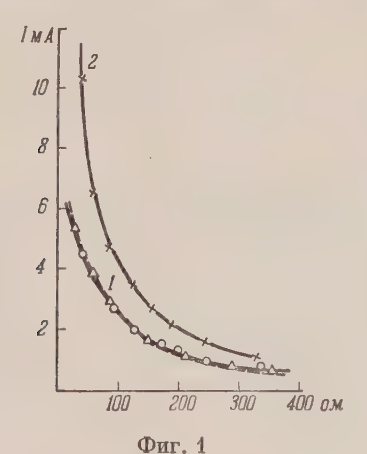
В. В. ГЕРАСИМОВ, Г. В. АКИМОВ и И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

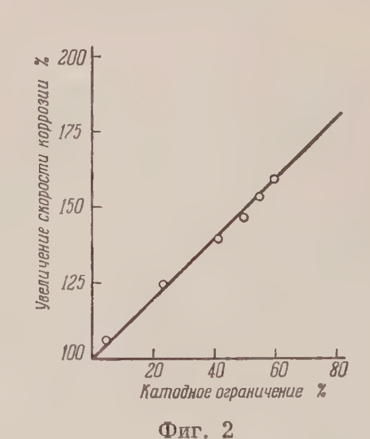
В теории коррозии металлов нашло широкое применение положение об ограничивающем (контролирующем) факторе [1,2]. Однако влияние ограничивающего фактора на скорость коррозионного процесса при повышенных температурах не было исследовано должным образом. С целью выявления влияния температуры на скорость коррозионного процесса изучалась зависимость тока пары железо — цинк с различным внешним сопротивлением от температуры электролита в катодном и анодном пространстве. Последнее позволяло изучить роль температурного фактора при различных видах контроля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Результаты опытов показали, что коррозионный ток заметно увеличивается с температурой лишь в случае нагревания пространства того электрода, протекание реакции на котором определяет общую скорость



Фиг. 1



Фиг. 2

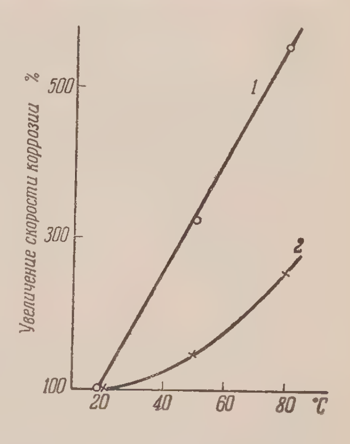
Фиг. 1. Зависимость тока пары железо-цинк (F_k: F_a = 1 : 500) от сопротивления в 1,0*N* NaCl + 0,1*N* HCl : ○ — температура катода 20°, температура анода 20°; △ — температура катода 20°, температура анода 80°; × — температура катода 80°, температура анода 20°

Фиг. 2. Зависимость относительного увеличения коррозионного тока пары железо-цинк с температурой от процента катодного ограничения

процесса. Последнее иллюстрируется фиг. 1, из которой следует, что для пары железо — цинк (F_a: F_k =500 : 1), работающей с катодно-омическим ограничением, повышение температуры электролита в анодном пространстве не приводит к возрастанию тока (см. кривую *1*).

Изменяя внешнее сопротивление, нам удавалось изменить степень катодного контроля от 0 до 60% и таким образом изучить относительное

изменение коррозионного тока при увеличении степени катодного контроля (фиг. 2). Из фиг. 2 следует, что между величиной относительного увеличения коррозионного тока и процентом катодного ограничения имеется прямолинейная зависимость. Следовательно, чем больше система заполяризована катодно, тем в большей степени изменение температуры будет сказываться на увеличении коррозионного тока. Последний вывод подтверждается исследованием работы пары медь — магний в различных электролитах (фиг. 3). Наибольшее увеличение коррозии с температурой наблюдается в растворе 1,5%-ного хлористого натрия, т. е. в электролите, где доля катодного контроля для данной пары велика.



Фиг. 3. Относительное увеличение коррозионного тока пары магний — медь с температурой: 1 — в 1,5% NaCl; 2 — в дистиллированной воде

Анализ работы коррозионных элементов железо — цинк ($F_k : F_a = 1 : 100$) и магний — медь ($F_a : F_k = 1 : 100$) с электродами, расположенными в одной плоскости, а также реального микроэлемента (сплав цинка с 0,92% железа) подтвердил рассмотренные выше закономерности (табл. 1). Коррозионный процесс пары железо — цинк протекает с катодным контролем и скорость коррозии в этом случае увеличивается в основном за счет увеличения скорости катодного процесса. При коррозии пары магний — медь величины анодного и катодного контроля соизмеримы, и с увеличением температуры коррозия возрастает за счет возрастания скорости катодного и анодного процессов. Скорость коррозионного процесса на реальном микроэлементе определяется кинетикой катодной реакции, и поэтому с возрастанием температуры коррозия увеличивается за счет облегчения протекания данной реакции.

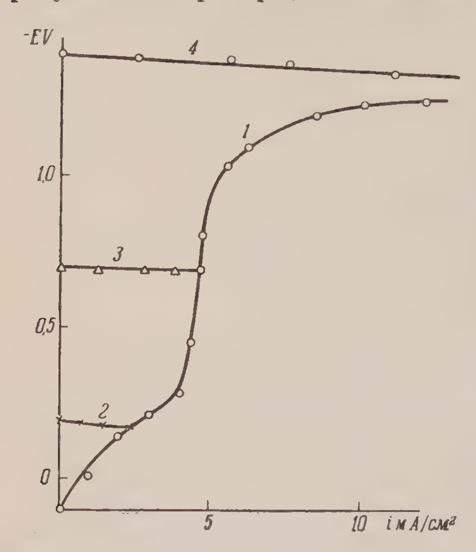
При коррозии металлов за счет работы микропар [2,3,4] и как видно из анализа работы микроэлемента $Zn/FeZn_7$, доля омического контроля ничтожна и увеличение электропроводности раствора с увеличением температуры не влияет на скорость коррозии. В общем же случае на изменение скорости коррозии с увеличением температуры в первую очередь влияет изменение с температурой фактора, контролирующего коррозионный процесс. Применительно к макросистемам необходимо придержи-

Таблица 1

Анализ работы коррозионных элементов при различных температурах в 1,0 N NaCl + 0,1 N HCl

Исследуемая система	Коррозионный ток I в mA		$I_{80°} : I_{20°}$	Характер ограничения в %			За счет каких факторов увеличилась коррозия в %		
	20°	80°		анодное	катодное	омическое	облегч. анодн. процесса	облегч. катодн. процесса	увеличение электропров. раствора
Модель Fe — Zn ($F_a : F_k = 100 : 1$) . . .	0,52	1,7	3,3	3,2	91,3	5,5	7,3	9,2	0,7
Модель Mg — Cu ($F_k : F_a = 100 : 1$) . . .	12,0	29,0	2,4	47,7	46,0	6,3	55,5	34,0	10,5
Микроэлемент $Zn/FeZn_7$	3,0	12,0	4	10,7	88,3	1,0	2,55	97,45	0

ваться следующего правила: для того чтобы коррозия в системах, где образуются макропары, в меньшей степени возрастала с температурой, необходимо, чтобы контролирующим в макропаре был такой фактор, сопротивление которого падало бы с температурой в самой малой степени.



Фиг. 4. Поляризационные кривые в $1{,}0N$ NaCl + $0{,}123N$ H_2O_2: *1* — катодная поляризация меди; *2* — анодная поляризация железа; *3* — анодная поляризация цинка; *4* — анодная поляризация магния

В реальных случаях коррозии скорость катодного процесса может ограничиваться скоростью ионизации кислорода или скоростью восстановления водорода. В неразмешиваемых электролитах процессы кислородной деполяризации могут контролироваться и скоростью диффузии кислорода. Поэтому представлялось интересным изучить, как изменяется с температурой скорость коррозии при различных видах катодного процесса. Для этой цели изучалась работа коррозионных пар медь — железо, медь — цинк, медь—магний в $1{,}0N$ NaCl+$0{,}123N$ H_2O_2. Площадь электродов была 0,2 см², температура изменялась от 0 до 20°. Из коррозионных диаграмм, представленных на фиг. 4, следует, во-первых, что во всех исследованных парах ограничивающим фактором является скорость катодного процесса и, во-вторых, что ток пары медь—магний определяется скоростью разряда ионов водорода, ток пары медь — цинк — скоростью диффузии перекиси водорода и пары

Таблица 2

Температурные коэффициенты скорости коррозий пар: медь — железо, медь — цинк, медь — магний в 1.0 N NaCl + 0,123 N H_2O_2

Коррозионная пара	Ограничивающий фактор	Температурный коэффициент $t_k = \frac{K_{20} - K_0}{20 \cdot K_0} \cdot 100$ %
Медь — железо	Скорость ионизации кислорода	10,5
Медь — цинк	Скорость транспорта перекиси водорода	3,5
Медь — магний	Скорость разряда ионов водорода	7,8

медь — железо — скоростью ионизации кислорода. Температурные коэффициенты скорости коррозии исследованных пар представлены в таб. 2.

Из данных табл. 2 следует, что скорость коррозионного процесса, ограниченного скоростью транспорта окислителя, возрастает с температурой в меньшей степени, чем скорость коррозионных процессов, ограниченных скоростью восстановления окислителя и разряда ионов водорода. Наибольший температурный коэффициент наблюдается в случае, когда катодный процесс определяется реакцией ионизации кислорода.

ВЫВОДЫ

1. На моделях коррозионного элемента и на реальном микроэлементе сплава цинка с 0,92% железа изучено влияние температуры на скорость коррозионных процессов с различными видами ограничения.

2. Показано, что скорость коррозионного процесса с изменением температуры изменяется в первую очередь вследствие изменения фактора, контролирующего коррозионный процесс.

3. Исследовано влияние температуры на скорость коррозии при различных видах катодного контроля: скоростью разряда ионов водорода, скоростью диффузии окислителя (перекиси водорода) и скоростью ионизации кислорода. Показано, что в наибольшей степени с температурой возрастает скорость коррозионного процесса, ограниченного скоростью ионизации кислорода, и в наименьшей — скоростью транспорта окислителя.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, М., Металлургиздат, 1946.
2. Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, М., Металлургиздат, 1952.
3. В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин, ЖФХ 15, 748 (1941).
4. А. И. Голубев и Г. В. Акимов, Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, М., Оборонгиз, 1950, стр. 275.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 1

К. Н. АНИСИМОВ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 16. ПОЛНЫЕ ЭФИРЫ ИНДЕНИЛ-2-ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Полные эфиры инденил-2-фосфиновой кислоты были получены таким же путем, каким синтезированы эфиры арилвинилфосфиновых и β-алкокси-винилфосфиновых кислот, а именно: действием хлорангидрида инденил-2-фосфиновой кислоты на спирты в присутствии пиридина в среде бензола или петролейного эфира [1—3]

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CPOCl_2 + 2ROH + 2C_5H_5N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CPO(OR)_2 + 2C_5H_5N \cdot HCl.$$

Эфиры инденил-2-фосфиновой кислоты — прозрачные жидкости — имеют высокие точки кипения; все они растворимы в органических растворителях. Ниже приводится таблица констант полученных эфиров.

Таблица

Формула соединений	Т. кип. в °С (p мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CPO(OCH_3)_2$	146 (2)	1,5603	1,2109
$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CPO(OC_2H_5)_2$	150 (1)	1,5398	1.1410
$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	162 (1)	1,5298	1,1392
$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CPO(OC_3H_5)_2$	169 (1)	1,5514	1,1354
$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	206 (2)	1,5100	1,0220

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир инденил-2-фосфиновой кислоты

$$C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH_2}\rangle CPO(OCH_3)_2$$

11,65 г хлорангидрида инденил-2-фосфиновой кислоты, растворенного в 20 мл бензола, было прибавлено при перемешивании к смеси, состоящей из 150 мл сухого бензола, 7,9 г пиридина и 3,2 г (взято 4 г) абсолютного метилового спирта. По окончании реакции хлоргидрат пиридина был отделен, фильтрат же промыт 3%-ным раствором соды и просушен над сульфатом натрия. После отгонки избытка спирта и бензола остаток разогнан в вакууме; выделено 8,5 г вещества (50,3% от теорет.) с т. кип. 146° (2 мм); n_D^{20} 1,5603, d_4^{20} 1,2109

Найдено %: P 13,70; 13,78
$C_{11}H_{13}O_3P$. Вычислено %: P 13,83

Все другие эфиры инденил-2-фосфиновой кислоты были получены по вышеописанному методу.

Этиловый эфир инденил-2-фосфиновой кислоты

$$C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH_2}\rangle CPO(OC_2H_5)_2$$

12 г хлорангидрида инденил-2-фосфиновой кислоты прибавлено к 8,2 г пиридина и 5 г абсолютного этилового спирта. Выделено после разгонки в вакууме 7,8 г вещества (60% от теорет.) с т.кип. 150° (1 мм); n_D^{20} 1,5398; d_4^{20} 1,1410

Найдено %: P 11,89; 11,99
$C_{13}H_{17}O_3P$. Вычислено %: P 12,31

Пропиловый эфир инденил-2-фосфиновой кислоты

$$C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH_2}\rangle CPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$$

К 15,1 г абсолютного н. пропилового спирта, 6,8 г пиридина постепенно прилито 10 г хлорангидрида инденил-2-фосфиновой коcлоты. Выделено 7 г вещества (60% от теорет.) с т. кип. 162° (1 мм); n_D^{20} 1,5298; d_4^{20} 1,1392

Найдено %: P 10,49; 10,40
$C_{15}H_{21}O_3P$. Вычислено %: P 10,71

Аллиловый эфир инденил-2-фосфиновой кислоты

$$C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH_2}\rangle CPO(OCH_2-CH=CH_2)_2$$

К 11,65 г хлорангидрида инденил-2-фосфиновой кислоты прибавлено 7,9 г пиридина и 5,8 г абсолютного аллилового спирта. Реакция проведена в среде бензола. Выделено 8,2 г вещества (61% от теорет.) с т. кип. 169° (1 мм); n_D^{20} 1,5514; d_4^{20} 1,1354

Найдено %: P 11,05; 11,17
$C_{15}H_{17}O_3P$. Вычислено %: P 11,23

Гексиловый эфир инденил-2-фосфиновой кислоты

$$C_6H_4\begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown\diagdown \\ \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{smallmatrix}CPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$$

13 г хлорангидрида инденил-2-фосфиновой кислоты прибавлено при перемешивании к 8,8 г пиридина, 11,3 г н.гексилового спирта, растворенного в 170 мл сухого бензола. Выделено 12,8 г вещества (63% от теорет.) с т. кип. 206° (2 мм); n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,0220

Найдено %: P 8,55; 8,47
$C_{21}H_{33}O_3P$. Вычислено %: P 8,51

ВЫВОДЫ

Получены и охарактеризованы пять эфиров инденил-2-фосфиновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 11.VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, №2, 240.
2. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, №3, 425.
3. К. Н. Анисимов и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1003.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

К. Н. АНИСИМОВ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 17. ПРОИЗВОДНЫЕ β-ФЕНИЛВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Тетраалкилдиамиды β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Тетраалкилдиамиды β-фенилвинилфосфиновой кислоты мы получали так же, как и тетраалкилдиамиды β-алкоксивинилфосфиновых кислот, т. е. взаимодействием одной молекулы хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты с четырьмя молекулами диалкиламинов в среде петролейного эфира и бензола [1]

$$C_6H_5-CH=CHPOCl_2+4R_2NH=C_6H_5-CH=CHPO[N(R_2)]_2+2R_2NH\cdot HCl.$$

Таким путем были синтезированы: тетраметилдиамид, тетраэтилдиамид, тетрапропилдиамид, тетрабутилдиамид и дипиперидид β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Тетраметилдиамид и тетрапропилдиамид — густые жидкости, имеющие высокие температуры кипения и показатели преломления; остальные соединения — кристаллические вещества, все растворяются в обычных органических растворителях, но не растворяются в воде.

В табл. 1 приводятся полученные тетраалкилдиамиды β-фенилвинилфосфиновой кислоты.

Таблица 1

Формула соединения	Т. кип. в °С (*p* в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_6H_5-CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$	180 (2)	1,5665	1,0818
$C_6H_5-CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$	103, 5*		
$C_6H_5-CH=CHPO[N(C_3H_7\text{-}n)_2]_2$ . . .	192 (2)	1,5290	1,0050
$C_6H_5-CH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$ . . .	39— 40*		
$C_6H_5-CH=CHPO[NC_5H_{10}]_2$	135—136*		

* Температура плавления.

Эфиры β-фенилвинилтиофосфиновой кислоты. Нами были получены метиловый и этиловый эфиры β-фенилвинилтиофосфиновой кислоты взаимодействием хлорангидрида β-фенилвинилтиофосфиновой кислоты с алкоголятами натрия в среде метилового и, соответственно, этилового спиртов

$$C_6H_5-CH=CHPSCl_2+2NaOR=C_6H_5CH=CHPS(OR)_2+2NaCl.$$

Полученные таким способом эфиры β-фенилвинилтиофосфиновой кислоты представляют собой прозрачные жидкости, не растворимые в воде, но растворимые во многих органических растворителях. Константы этих соединений приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Формула соединения	Т. кип. в °C (*p* в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
C_6H_5—CH=CHPS$(OCH_3)_2$	124 (1)	1,5890	1,1704
C_6H_5—CH=CHPS$(OC_2H_5)_2$	130 (1)	1,5658	1,1067

Тиоэфиры β-фенилвинилфосфиновой кислоты. В этом ряду мы получили два соединения — дитиоэтиловый эфир и дитиофениловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Первый эфир синтезировали действием дихлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты на этилмеркаптид натрия в среде эфира. Дитиоэтиловый эфир—густая жидкость неприят-

Таблица 3

Формула соединения	Т. кип. в °C (*p* в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
C_6H_5—CH=CHPO$(SC_2H_5)_2$	168 (1)	1,6248	1,1469
C_6H_5—CH=CHPO$(SC_6H_5)_2$	117*		

* Температура плавления.

ного запаха, растворяется в обычных органических растворителях. Второй эфир мы приготовили действием дихлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты на тиофенол в присутствии пиридина в среде бензола. Это вещество кристаллическое, не растворимое в воде, но растворимое в органических растворителях. Данные об этих соединениях приводятся в табл. 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраметилдиамид β-фенилвинилфосфиновой кислоты C_6H_5CH=CHPO·$[N(CH_3)_2]_2$. К 100 мл охлажденной смеси, состоящей из 70 мл петролейного эфира и 30 мл бензола, было прибавлено 9 г диметиламина и при перемешивании, по каплям, туда же прилито 11,05 г дихлорангидрида β-фенилвиниловой кислоты. После прибавления всего количества хлорангидрида перемешивание продолжено еще 2 часа. На утро реакционная смесь была прогрета на водяной бане при 30—35° в течение 2 час. Осадок отфильтрован и двукратно промыт петролейным эфиром. Фильтрат обработан небольшими порциями насыщенного раствора щелочи для удаления следов хлоргидрата диметиламина, просушен над прокаленным поташом и разогнан. Выделено 6 г вещества (50,8% от теорет.) с т.кип. 180° (2 мм); n_D^{20} 1,5665; d_4^{20} 1,0818

Найдено %: N 11,39; 11,56
$C_{10}H_{19}OPN_2$. Вычислено %: N 11,76

Тетраэтилдиамид β-фенилвинилфосфиновой кислоты C_6H_5CH=CHPO·$[N(C_2H_5)_2]_2$. 11,05 г дихлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты постепенно прибавлены к 14,5 г диэтиламина, растворенных в 150 мл смеси петролейного эфира и бензола. По окончании реакции получено

8 г вещества (78,4% от теорет.) с т. пл. 103,5°

Найдено %: N 9,10; 9,10
$C_{16}H_{27}OPN_2$. Вычислено %: N 9,52

Тетрапропилдиамид β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH = CHPO[N(C_3H_7\text{-}n)_2]_2$. Из 20,2 г дипропиламина и 11,05 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты получено 13 г тетрапропилдиамида β-фенилвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 192° (2 мм); n_D^{20} 1,5290; d_4^{20} 1,0050

Найдено %: P 8,76; 8,97
$C_{20}H_{35}PON_2$. Вычислено %: P 8,83

Тетра-н.бутилдиамид β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH = CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$. К 27 г н. дибутиламина, растворенного в 150 мл петролейного эфира, прибавлено 11 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. После обычной обработки выделено 8 г тетрабутилдиамида β-фенилвинилфосфиновой кислоты с т. пл. 39—40°

Найдено %: P 7,59; 7,77
$C_{24}H_{43}PON_2$. Вычислено %: P 7,63

Дипиперидид β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH = CHPO \cdot [N - C_5H_{10}]_2$. К 16 г пиперидина, растворенного в 125 мл петролейного эфира, при охлаждении ледяной водой и перемешивании прилито 11 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. Получено кристаллическое вещество, которое после перекристаллизации из серного эфира имело т. пл. 135—136°

Найдено %: N 8,74; 8,65
$C_{18}H_{27}PON_2$. Вычислено %: N 8,80

Диметиловый эфир β-фенилвинилтиофосфиновой кислоты $C_6H_5CH = CHPS(OCH_3)_2$. 11,85 г хлорангидрида β-фенилвинилтиофосфиновой кислоты прибавлено при охлаждении и перемешивании к метилату натрия, приготовленному из 2,3 г металлического натрия и 60 мл абсолютного метилового спирта. По окончании реакции смесь была разбавлена 120 мл абсолютного эфира. В результате реакции получено 8,3 г продукта (65,3% от теорет.) с т. кип. 124° (1 мм); n_D^{20} 1,5890; d_4^{20} 1,1704

Найдено %: P 13,47; 13,36
$C_{10}H_{13}O_2PS$. Вычислено %: P 13,59

Диэтиловый эфир β-фенилвинилтиофосфиновой кислоты $C_6H_5CH = CPS(OC_2H_5)_2$. Из 2,3 г металлического натрия и 70 мл абсолютного этилового спирта приготовлен раствор этилата натрия, к которому при перемешивании прибавлено 11,85 г хлорангидрида β-фенилвинилтиофосфиновой кислоты. По окончании реакции выделено 7,6 г продукта (55,4% от теорет.) с т. кип. 130° (1 мм); n_D^{20} 1,5658; d_4^{20} 1,1067.

Найдено %: P 12,00; 12,17
$C_{12}H_{17}O_2PS$. Вычислено %: P 12,10

Дитиоэтиловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH = CHPO(SC_2H_5)_2$. К этилмеркаптиду натрия, приготовленному в среде абсолютного эфира из 2,3 г металлического натрия и 9 г этилмеркаптана, прибавлено при охлаждении и перемешивании 11,05 г хлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. По окончании реакции выделено 8 г продукта (58,8% от теорет.) с т. кип. 168° (1 мм); n_D^{20} 1,6248; d_4^{20} 1,1469.

Найдено %: P 11,31; 11,39
$C_{12}H_{17}OPS_2$. Вычислено %: P 11,39

Дитиофениловый эфир β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH = CHPO[SC_6H_5]_2$. 11,05 г дихлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой ки-

слоты прибавлено при охлаждении и перемешивании к 11 г тиофенола и 7,9 г пиридина, растворенным в 150 мл сухого бензола. По окончании реакции выделено 9,8 г дитиофенилового эфира β-фенилвинилфосфиновой кислоты с т. пл. 117°

Найдено %: C 65,68; 65,67; H 4,93; 4,74; S 17,23; 17,59
$C_{20}H_{17}OPS_2$. Вычислено %: C 65,48; H 4,61; S 17,39

ВЫВОДЫ

Синтезированы и охарактеризованы пять амидов β-фенилвинилфосфиновой кислоты, два эфира β-фенилвинилтиофосфиновой кислоты и два тиоэфира β-фенилвинилфосфиновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 4, 665.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 18. ХЛОРАНГИДРИДЫ АЛКИЛТИОВИНИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Производные непредельных фосфиновых кислот, как класс мало изученных соединений, представляют большой интерес. Продолжая работы по изучению реакции присоединения PCl_5 к виниловым эфирам, мы решили исследовать ее и на примерах тиовиниловых эфиров. Эти эфиры стали доступными благодаря простому и удобному методу их синтеза, разработанному Шостаковским и его учениками [1].

Мы полагаем, что PCl_5 присоединяется к тиовиниловым эфирам так же , как и к простым виниловым эфирам, т. е. по правилу Марковникова

$$RS-CH=CH_2+2PCl_5=RSCHCl-CH_2PCl_4\cdot PCl_5;$$
$$RSCHCl-CH_2PCl_4\cdot PCl_5+2SO_2=RSCH=CHPOCl_2+2SOCl_2+POCl_3+HCl.$$

По этой реакции нами были получены хлорангидриды этилтиовинилфосфиновой и н.бутилтиовинилфосфиновой кислот с выходом в 68—80% от теорет. Константы полученных продуктов даны в табл. 1.

Таблица 1

Формула соединений	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_2H_5-S-CH=CHPOCl_2$ . . .	117 (2)	1,5720	1,3938
n-$C_4H_9-S-CH=CHPOCl_2$ . .	120—122 (1)	1,5505	1,2845

Хлорангидриды алкилтиовинилфосфиновых кислот представляют собой жидкости с неприятным запахом, которые быстро обесцвечивают бромную воду, вступают в реакцию со спиртами, диалкиламинами, растворяются во многих органических растворителях.

Эфиры алкилтиовинилфосфиновых кислот. Для более детального изучения свойств хлорангидридов алкилтиовинилфосфиновых кислот нами был предпринят синтез полных эфиров по методу Милобендзского и Сахновского [2]

$$RS-CH=CHPOCl_2+2ROH+2C_5H_5N=RS-CH=CHPO(OR)_2+2C_5H_5N\cdot HCl.$$

По этому методу мы получили н. пропиловый, н. бутиловый, аллиловые, н. гексиловые эфиры этилтиовинилфосфиновой и н.бутилтиовинилфосфиновой кислот с выходом в 75—83% от теорет. Константы синтезированных продуктов даны в табл. 2.

Полные эфиры алкилтиовинилфосфиновых кислот — прозрачные жидкости, очень легко перегоняются в вакууме, быстро обесцвечивают

Таблица 2

Формула соединений	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_2H_5—S—CH{=}CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$	147 (2)	1,4930	1,0807
$C_2H_5—S—CH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	168 (3)	1,4890	1,0317
$C_2H_5—S—CH{=}CHPO(OC_3H_5)_2$	134 (1)	1,5120	1,1119
$C_2H_5—S—CH{=}CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	165 (1)	1,4808	1,0059
$C_2H_5—S—CH{=}CHPO(OCH_2—CH_2—OCH_3)_2$	160—161 (1)	1,4925	1,1512
$C_2H_5—S—CH{=}CHPO(OCH_2—CH_2—OC_2H_5)_2$	168 (1)	1,4865	1,1056
$n\text{-}C_4H_9—S—CH{=}CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$	153—154 (2)	1,4848	1,0235
$n\text{-}C_4H_9—S—CH{=}CHPO(OC_3H_5)_2$	146 (1)	1,5049	1,0800
$n\text{-}C_4H_9—S—CH{=}CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$	201 (2)	1,4790	1,0009

бромную воду, хорошо растворяются в органических растворителях, но не растворяются в воде.

Тетраалкилдиамиды алкилтиовинилфосфиновых кислот. Тетраалкилдиамиды алкилтиовинилфосфиновых кислот нами были получены по методу Михаэлиса [3] по реакции:

$$RS—CH=CHPOCl_2+4R_2NH=RS—CH=CHPO[N(R)_2]_2+2R_2NH\cdot HCl.$$

По этой реакции мы получили дипиперидид этилтиовинилфосфиновой кислоты с выходом в 80—82% от теорет. ($C_2H_5—S—CH{=}CHPO[NC_5H_{10}]$ с т. пл. 62,5°).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорангидрид этилтиовинилфосфиновой кислоты $C_2H_5SCH{=}CHPOCl_2$. В охлажденную ледяной водой бензольную суспензию из 83 г PCl_5, при постоянном перемешивании, прилито по каплям 17,6 г этилвинилсульфида (т. кип. 91,9—92,5°; n_D^{20} 1,4756). По окончании прибавления винилэтилсульфида реакционная масса сильно разогревалась с обильным выделением хлористого водорода. Полученный кристаллический комплекс оставлен на ночь. На следующий день реакционная смесь была подвергнута действию сернистого ангидрида, газ пропускали до полного растворения кристаллической массы. После отгонки растворителя, хлорокиси фосфора и хлористого тионила остаток разогнан в вакууме. Выделено 28 г вещества (68% от теорет.) с т. кип. 117° (2 мм); n_D^{20} 1,5720; d_4^{20} 1,3938

Найдено %: P 14,87; 14,91
$C_4H_7PSOCl_2$. Вычислено %: P 15,12

Хлорангидрид н.бутилтиовинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9SCH=$ $=CHPOCl_2$. Хлорангидрид н.бутилтиовинилфосфиновой кислоты получен в условиях вышеописанных. К 85 г PCl_5 прилито постепенно 27 г н.бутилвинилсульфида. По окончании реакции выделено 37 г вещества (82% от теорет.) с т. кип. 120—122° (1 мм); n_D^{20} 1,5505; d_4^{20} 1,2845

Найдено %: P 13,46; 13,53
$C_6H_{11}PSOCl_2$. Вычислено %: P 13,30

н.Пропиловый эфир этилтиовинилфосфиновой кислоты $C_2H_5SCH=$ $=CHPO(OC_3H_7\text{-}n)_2$. К смеси, состоящей из 100 мл бензола, 6,2 н.пропилового спирта и 8,5 г пиридина, прилито при перемешивании 10,3 г хлорангидрида этилтиовинилфосфиновой кислоты. По окончании реакции получено 8 г вещества с т. кип. 147° (2 мм); n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 1,0807

Найдено %: C 47,28; 47,20; H 8,39; 8,33
$C_{10}H_{21}PSO_3$. Вычислено %: C 47,61; H 8,33

н.Бутиловый эфир этилтиовинилфосфиновой кислоты $C_2H_5SCH=$ $=CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$. К 7,6 г н.бутилового спирта, 8,3 г пиридина, растворенных в 150 мл сухого бензола, прибавлено при перемешивании 10 г хлорангидрида этилтиовинилфосфиновой кислоты. В результате реакции и вакуумной разгонки получено 9,5 г вещества с т. кип. 168° (3 мм); n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,0317

Найдено %: С 50,98; 51,11; Н 9,01; 8,96
$C_{12}H_{25}PSO_3$. Вычислено %: С 51,42; Н 8,92

Аллиловый эфир этилтиовинилфосфиновой кислоты $C_2H_5SCH=$ $=CHPO(OC_3H_5)_2$. 10,2 г хлорангидрида этилтиовинилфосфиновой кислоты введены в реакцию с 5,8 г аллилового спирта в присутствии 8 г пиридина. Получено при вакуумной разгонке 8,3 г вещества с т. кип. 134° (1 мм); n_D^{20} 1,5120; d_4^{20} 1,1119

Найдено %: Р 11,98; 12,11
$C_{10}H_{17}PSO_3$. Вычислено %: Р 12,50

н.Гексиловый эфир этилтиовинилфосфиновой кислоты $C_2H_5SCH=$ $=CHPO(OC_6H_{13}\text{-}n)_2$. Получено 14,5 г вещества при взаимодействии 10,2 г хлорангидрида этилтиовинилфосфиновой кислоты и 10,5 г н.гексилового спирта в присутствии 8,2 г пиридина; т. кип. 165° (1 мм); n_D^{20} 1,4808; d_4^{20} 1,0059

Найдено %: Р 9,39; 9,22
$C_{16}H_{33}PSO_3$. Вычислено %: Р 9,50

β-Метоксиэтиловый эфир этилтиовинилфосфиновой кислоты $C_2H_5SCH=$ $=CHPO(OCH_2CH_2OCH_3)_2$. 10,5 г хлорангидрида этилтиовинилфосфиновой кислоты при взаимодействии с 7,6 г метилцеллозольва и 8 г пиридина дали 9,2 г вещества с т. кип. 160—161° (1 мм); n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 1,1512

Найдено %: Р 10,66; 10,79
$C_{10}H_{21}PO_3S$. Вычислено %: Р 10,91

β-Этоксиэтиловый эфир этилтиовинилфосфиновой кислоты $C_2H_5SCH=$ $=CHPO(OCH_2CH_2OC_2H_5)_2$. 10,2 г хлорангидрида этилтиовинилфосфиновой кислоты в реакции с 9 г этилцеллозольва и 8 г пиридина дали 12,5 г вещества с т. кип. 168° (1 мм); n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 1,1056

Найдено %: Р 9,91; 9,87
$C_{12}H_{25}PO_3S$. Вычислено %: Р 9,93

Дипиперидид этилтиовинилфосфиновой кислоты

$$C_2H_5SOH=CHPO\left[N\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2\right]_2$$

. При взаимодействии 15 г хлорангидрида этилтиовинилфосфиновой кислоты с 25 г пиперидина в среде смеси петролейного эфира и этилового эфира получено 16 г дипиперидида с т. пл. 62,5°

Найдено %: Р 10,72; 10,66
$C_{14}H_{27}PON_2S_3$. Вычислено %: Р 10,26

н.Бутиловый эфир н.бутилтиовинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9SCH=CHPO(OC_4H_9\text{-}n)_2$. При взаимодействии 11,65 г хлорангидрида н. бутилтиовинилфосфиновой кислоты с 6,5 г спирта и 8 г пиридина получено 11 г эфира с т. кип. 153—154° (2 мм); n_D^{20} 1,4848; d_4^{20} 1,0235

Найдено %: С 54,06; 54,15; Н 9,27; 9,30
$C_{14}H_{29}PSO_3$. Вычислено %: С 54,54; Н 9,41

Аллиловый эфир н.бутилтиовинилфосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9SCH=$ $=CHPO(OC_3H_5)_2$. Получено 9 г эфира при взаимодействии 6 г аллило-

вого спирта и 11,7 г хлорангидрида н.бутилтиовинилфосфиновой кислоты в присутствии 8,3 г пиридина в среде бензола; т. кип. 146° (1 мм); n_D^{20} 1,5049; d_4^{20} 1,0800

Найдено %: Р 11,23; 11,13
$C_{12}H_{21}PO_3S$. Вычислено %: Р 11,26

н.Гексиловый эфир н.бутилтиовинилфосфиновой кислоты n-$C_4H_9SCH=$ $=CHPO(OC_6H_{13}$-$n)_2$. К 10,2 г н.гексилового спирта и 8 г пиридина при перемешивании прибавлено 11,65 г хлорангидрида н.бутилтиовинилфосфиновой кислоты. По окончании реакции получено 12,5 г эфира с т. кип. 201° (2 мм); n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,0009

Найдено %: Р 8,48; 8,53
$C_{18}H_{37}PO_3S$. Вычислено %: Р 8,51

ВЫВОДЫ

Получены и охарактеризованы: хлорангидриды этилтиовинилфосфиновой и н.бутилтиовинилфосфиновой кислот, н. пропиловый, н.бутиловый, аллиловый, н.гексиловый, β-метоксиэтиловый, β-этоксиэтиловый эфиры этилтиовинилфосфиновой кислоты, н.бутиловый, аллиловый и н.гексиловый эфиры н.бутилтиовинилфосфиновой кислоты, дипиперидид этилтиовинилфосфиновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Шестаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР ОХН, 1954, № 3,526.
2. T. Miłobendzki, A, Sachnowski, Chem. Pols. 15,34 (1917).
3. A. Michaelis, Ann. 293, 192 (1896).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 1

И. Ф. ЛУЦЕНКО и Е. И. ЮРКОВА

РЕАКЦИИ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ*

Ртутноорганические основания и их реакции изучены относительно мало. Известно, что ртутноорганические гидроокиси легко арилируются ароматическими соединениями олова, сурьмы и бора, образуя несимметричные соединения ртути типа RHgR′ [1], а также находят применение в качестве одного из наиболее сильных меркурирующих средств [2]. В последние годы Разуваев с сотрудниками широко исследовали механизм фотораспада арилмеркургидроксидов и поведение образующихся при этом радикалов в растворителях с различной диэлектрической постоянной [3]. Однако арилмеркургидроксиды способны реагировать не только по радикальному механизму, но и по ионному вследствие диссоциации

$$RHgOH \rightleftarrows RHg^+ + OH'.$$

Повидимому, в такой форме ртутноорганические основания реагируют и в недавно найденной реакции между влажной окисью ртути и простыми виниловыми эфирами [4], приводящей к меркурбисоксосоединениям:

$$HgO + H_2O + CH_2 = CHOR \rightarrow \left[HOHgCH_2CH\begin{matrix} OR \\ OH \end{matrix} \right] \xrightarrow{CH_2=CHOR} Hg(CH_2CHO)_2.$$

Промежуточно образующаяся гидроокись меркурированного ацетальдегида присоединяется к новой молекуле винилового эфира, образуя полное ртутноорганическое соединение. Если предложенная схема течения реакции верна, то можно было ожидать, что и другие ртутноорганические основания будут присоединяться по двойной углерод-углеродной связи.

С этой целью было исследовано отношение фенил- и *p*-толилмеркургидроксидов к ряду непредельных углеводородов (гексену-1, гептену-1, циклогексену, стиролу, 1,1-дифенилэтилену), простых виниловых эфиров (винилэтиловому, винилизопропиловому, винилбутиловому, α-метилвинилэтиловому) и диэтилацеталю кетена.

Попытки провести присоединение арилмеркургидроксидов к α-алкенам по схеме

$$ArHgOH + RCH = CH_2 \xrightarrow{CH_3OH} \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{RCH}} - CH_2HgAr$$

к успеху не привели; реакция проводилась как на холоду, так и при 45-минутном кипячении на водяной бане. Во всех исследованных случаях арилмеркургидроксид возвращался из реакции с выходами свыше 90%.

Таким образом, двойная связь в исследованных α-алкенах различного строения оказалась инертной по отношению к арилмеркургидроксидам. Однако виниловые эфиры, соединения с более активной двойной связью, уже на холоду легко реагируют с метанольным раствором арилмеркур-

* Сообщение из лаборатории А. Н. Несмеянова.

гидроксида. На основании соображений, изложенных в предыдущей статье [4], в результате этой реакции можно было ожидать образования полнозамещенного несимметричного ртутноорганического соединения по следующему уравнению:

$$ArHgOH + CH_2 = CHOR \xrightarrow{CH_3OH} ArHgCH_2CH\begin{matrix} OR \\ OCH_3 \end{matrix}$$

Во всех опытах, проведенных с различными виниловыми эфирами, выделить смешанный ацеталь арилмеркурацетальдегида не удалось, что, повидимому, связано с крайней лабильностью такого типа соединений.

Хорошо известно, что полнозамещенные ртутноорганические соединения типа RHgR′ неустойчивы и даже при обыкновенной температуре распадаются на смесь двух симметричных соединений R_2Hg и R'_2Hg. В случае смешанного ацеталя арилмеркурацетальдегида этот процесс должен проходить в особенности легко вследствие наличия лабильной C—Hg-связи, разрываемой уже 0,25 N раствором HCl. В результате такого диспропорционирования из смешанного ацеталя арилмеркурацетальдегида должны образоваться два соединения — диарилртуть и смешанный ацеталь меркурбисацетальдегида

$$2ArHgCH_2CH\begin{matrix} OR \\ OCH_3 \end{matrix} \rightarrow Ar_2Hg + Hg\left(CH_2CH\begin{matrix} OR \\ OCH_3 \end{matrix}\right)_2.$$

Действительно, во всех исследованных реакциях арилмеркургидроксидов с различными виниловыми эфирами диарилртуть была получена с выходами, близкими к количественным. При выделении второго продукта реакции — смешанного ацеталя меркурбисацетальдегида — встретились значительные трудности, так как это соединение представляет собой тяжелое масло, легко разлагающееся при нагревании, вследствие чего оно не могло быть очищено перегонкой. Следует отметить, что диарилртуть заметно растворима в этом масле, что еще более затрудняло задачу выделения и доказательства строения второго продукта реакции. Так как все попытки выделить смешанный ацеталь меркурбисацетальдегида в аналитически чистом виде оказались безуспешными, образование этого соединения было доказано следующими двумя реакциями. Масло, оставшееся после отделения основного количества диарилртути, растворялось в спирте и смешивалось со спиртовым раствором сулемы. Выделившийся хлормеркурацетальдегид охарактеризован анализом и пробой смешанного плавления с заведомым образцом. Выделение хлормеркурацетальдегида вместо смешанного ацеталя хлормеркурацетальдегида является следствием алкоголиза сулемы и образования хлористого водорода, вызывающего гидролиз ацеталя, что может быть представлено следующим образом:

$$Hg\left(CH_2CH\begin{matrix} OR \\ OCH_3 \end{matrix}\right)_2 + HgCl_2 \xrightarrow{CH_3OH-H_2O} 2ClHgCH_2CHO + ROH + CH_3OH.$$

Образование в результате реакции арилмеркургидроксида с виниловыми эфирами смешанного ацеталя меркурбисацетальдегида может быть также доказано при помощи гидролиза ацеталя и выделения меркурбисацетальдегида. Действительно, при кипячении спиртового раствора неочищенного смешанного ацеталя меркурбисацетальдегида (остающегося после отделения диарилртути) со следами соляной кислоты происходит гидролиз ацеталя и с хорошим выходом получается меркурбисацетальдегид, охарактеризованный анализом и пробой смешанного плавления с заведомым образцом. Аналогично при реакции фенилмеркургидроксида с α-метилвинилэтиловым эфиром выделены дифенилртуть и диацетонилртуть.

Реакция присоединения арилмеркургидроксидов к виниловым эфирам может быть препаративно использована для симметризации ртутноорганических солей в очень мягких условиях. При этом нет необходимости выделять арилмеркургидроксид, получающийся при кипячении ртутноорганической соли с метанольным раствором едкого кали, как это показано на реакциях фенил- и *p*-толилмеркурхлоридов с виниловыми эфирами в щелочной среде. Повидимому, этот метод может быть использован для симметризации продуктов присоединения солей ртути по кратной связи, чего не удается осуществить при применении обычных симметризующих средств (как восстановителей, так и комплексообразователей).

Диэтилацеталь кетена, содержащий весьма активную двойную связь, реагирует с фенилмеркургидроксидом с заметным разогреванием. Из реакционной смеси с высоким выходом выделена дифенилртуть. На этом основании, по аналогии с рассмотренной выше реакцией арилмеркургидроксида с виниловыми эфирами, следует считать, что промежуточно образующийся этиловый эфир фенилмеркуруксусной кислоты неустойчив и распадается на дифенилртуть и меркурбисэтилацетат. Весь процесс может быть представлен следующей схемой:

$$CH_2=C(OC_2H_5)_2 + C_6H_5HgOH \rightarrow \left[C_6H_5HgCH_2C \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OH \end{matrix} \right] \rightarrow$$

$$\xrightarrow{-C_2H_5OH} \left[C_6H_5HgCH_2C \begin{matrix} {}^{\displaystyle O} \\ \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right] \rightarrow (C_6H_5)_2Hg + Hg \left(CH_2C \begin{matrix} {}^{\displaystyle O} \\ \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right)_2.$$

По отделении дифенилртути из маслообразного легко разлагающегося остатка выделить меркурбисэтилацетат не удалось. Однако при добавлении к этому маслообразному остатку спиртового раствора сулемы с невысоким выходом выделено кристаллическое соединение, отвечающее по анализу ожидаемому хлормеркурэтилацетату. Таким образом, показано, что ртутноорганические основания способны присоединяться по двойной углерод - углеродной связи виниловых эфиров и диэтилацеталя кетена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция фенилмеркургидроксида с винилэтиловым эфиром. К профильтрованному раствору 3 г (0,01 мол.) фенилмеркургидроксида в 140 мл метанола приливали 2 г винилэтилового эфира. На следующий день раствор упаривали в вакууме на $^1/_3$. Выделившуюся дифенилртуть отсасывали. Выход 1,7 г (94% от теорет.); т. пл. 118—120°. Проба смешанного плавления с заведомой дифенилртутью депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: Hg 56,55; 56,41
$(C_6H_5)_2Hg$. Вычислено %: Hg 56,50

Из фильтрата в вакууме отгоняли метанол, оставшееся масло растворяли в равном объеме спирта и приливали к спиртовому раствору 1,8 г $HgCl_2$; нагревали короткое время и по охлаждении отсасывали выпавший фенилмеркурхлорид; т. пл. 252—253°. Проба смешанного плавления с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала.

Из оставшегося раствора в вакууме полностью удаляли спирт. Кристаллический осадок представлял собой хлормеркурацетальдегид. Выход 0,9 г (75% от теорет.); т. пл. 128—129° (из дихлорэтана). Проба смешанного плавления с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: Hg 71,50; 71,75
$ClHgCH_2CHO$. Вычислено %: Hg 71,88

Реакция фенилмеркургидроксида с винилэтиловым эфиром. Выделение меркурбисацетальдегида. В аналогичных условиях вводили в реакцию раствор 6 г фенилмеркургидроксида с 4 г винилэтилового эфира. Выход дифенилртути количественный; т. пл. 120—122°. Масло, оставшееся после отделения дифенилртути, растворяли в равном объеме спирта и подкисляли капелькой концентрированной соляной кислоты (кислоты следует брать возможно меньше), нагревали до кипения, фильтровали и оставляли для кристаллизации. Выделившиеся кристаллы меркурбисацетальдегида отделяли и промывали абсолютным эфиром. Выход 0,8 г (66% от теорет.); т. пл. 92—93°. Проба смешанного плавления с меркурбисацетальдегидом, полученным из окиси ртути и винилэтилового эфира, депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: Hg 69,75; 69,91
$Hg(CH_2CHO)_2$. Вычислено %: Hg 69,97

Реакция фенилмеркургидроксида с винилбутиловым эфиром и винилизопропиловым эфиром. В описанных выше условиях из 3 г (0,01 мол.) фенилмеркургидроксида и 2 г винилбутилового эфира получено 1,7 г дифенилртути (94% от теорет.) с т. пл. 120° и 0,9 г меркурбисацетальдегида (75% от теорет.) с т. пл. 92—93°.

Найдено %: Hg 69,73; 69,82
$Hg(CH_2CHO)_2$. Вычислено %: Hg 69,97

Те же результаты получены и при замене винилбутилового эфира винилизопропиловым.

Реакция *p*-толилмеркургидроксида с винилэтиловым и винилбутиловым эфирами. К профильтрованному раствору 3,1 г (0,01 мол.) *p*-толилмеркургидроксида в 120 мл метанола приливали 2 г винилэтилового эфира. На следующий день отгоняли в вакууме 1/3 растворителя и выделившуюся *p*-дитолилртуть отсасывали. Выход 1,7 г (90% от теорет.); т. пл. 237—238°.

Найдено %: C 43,23; H 3,75; Hg 51,09
$(C_7H_7)_2Hg$. Вычислено %: C 43,90; H 3,66; Hg 52,35

Из фильтрата выделяли описанным выше способом меркурбисацетальдегид с т. пл. 92—93°. Проба смешанного плавления депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: Hg 69,90
$Hg(CH_2CHO)_2$. Вычислено %: Hg 69,97

Аналогичные результаты получены и при реакции *p*-толилмеркургидроксида с винилбутиловым эфиром.

Симметризация фенилмеркурхлорида. К раствору 5 г фенилмеркурхлорида в 100 мл метанола приливали 26,5 мл 40%-ного метанольного раствора едкого кали и кипятили полчаса. По охлаждении фильтровали и к фильтрату приливали 1,5—2 г винилэтилового эфира. На следующий день отгоняли 1/3 растворителя и отсасывали выделившуюся дифенилртуть. Выход 2,6 г (92% от теорет.); т. пл. 119—120°. Проба смешанного плавления с заведомой дифенилртутью депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: Hg 56,46; 56,41
$(C_6H_5)_2Hg$. Вычислено %: Hg 56,50

Симметризация *p*-толилмеркурхлорида. В аналогичных условиях из 5 г *p*-толилмеркурхлорида и 2 г винилэтилового эфира получено 2,7 г *p*-дитолилртути (95,5% от теорет.) с т. пл. 237—238°

Найдено %: Hg 52,23; 52,32
$(C_7H_7)_2Hg$. Вычислено %: Hg 52,35

Реакция фенилмеркургидроксида с α-метилвинилэтиловым эфиром. К раствору 1 г фенилмеркургидроксида в 50 мл метилового спирта прили-

вали 1 г α-метилвинилэтилового эфира. Дальнейшая обработка, как описано выше. Выход дифенилртути количественный; т. пл. 118—120°.

Найдено %: Hg 56,44; 56,54
$(C_6H_5)_2Hg$. Вычислено %: Hg 56,50

Из масла, оставшегося после отделения дифенилртути, при подкислении каплей соляной кислоты выделена диацетонилртуть. Выход 0,25 г (45% от теорет.); т. пл. 67—68°. Проба смешанного плавления с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: Hg 63,70
$Hg(CH_2COCH_3)_2$. Вычислено %: Hg 63,74

Реакция фенилмеркургидроксида с диэтилацеталем кетена. К 3 г диэтилацеталя кетена постепенно прибавляли 3 г (0,01 мол.) фенилмеркургидроксида. Реакция начиналась сразу и шла с заметным разогреванием; при этом весь фенилмеркургидроксид растворялся. На следующий день для отделения полимера диэтилацеталя кетена добавлялось 10-кратное количество абсолютного эфира. Полимер отфильтровывали и эфир на $^2/_3$ испаряли. Выделившуюся дифенилртуть отсасывали и промывали эфиром. Выход 1,6 г (88% от теорет.); т. пл. 118—120°. Проба смешанного плавления с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дала.

Найдено %: Hg 56,54; 56,50
$(C_6H_5)_2Hg$. Вычислено %: Hg 56,50

Из маточного раствора отгоняли в вакууме полностью эфир, оставшееся масло растворяли в равном объеме метанола и вливали в раствор 1,6 г сулемы в 20 мл спирта. Выделившиеся кристаллы фенилмеркурхлорида отсасывали; т. пл. 252—253°. Из фильтрата в вакууме полностью удаляли метиловый спирт. Из маслообразного остатка осаждали хлороформом смесь хлормеркурэтилацетата и закисных солей ртути. Вещество извлекали ацетоном, по испарении которого получали хлормеркурэтилацетат с т. пл. 64—66°.

Найдено %: Hg 61,79
$ClHgCH_2COOC_2H_5$. Вычислено %: Hg 62,08

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что арилмеркургидроксиды не реагируют с непредельными углеводородами.

2. Арилмеркургидроксиды реагируют с простыми виниловыми эфирами, давая диарилртуть и меркурбисацетальдегид или меркурбискетон. Реакция может быть использована как новый метод симметризации ртутноорганических солей в мягких условиях с выходами диарилртути, близкими к количественным.

3. Арилмеркургидроксиды легко реагируют с диэтилацеталем кетена, образуя диарилртуть и меркурированный уксусноэтиловый эфир.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, ЖОХ 5, 1171 (1935).
2. R. J. Spahr, R. R. Vogt, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc. 55, 2465, 3728 (1933).
3. Г. А. Разуваев и Г. Г. Петухов, ЖОХ 21, 646 (1951).
Г. Г. Петухов, Уч. записки Горьковского Гос. ун-та 24, 155 (1953).
4. И. Ф. Луценко и Р. М. Хомутов. ДАН 102, № 1, 97 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, С. И. ЗАВЬЯЛОВ и М. С. БУРМИСТРОВА

СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, РОДСТВЕННЫХ СТЕРОИДАМ

СООБЩЕНИЕ 36. КОНДЕНСАЦИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ с α, β-НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

Недавно в нашей лаборатории [1] были разработаны удобные способы получения α,β-ненасыщенных циклических кетонов и с их участием осуществлены многочисленные диеновые конденсации, приведшие к синтезу разнообразных полициклических соединений, родственных стероидам. Представлялось интересным изучить также михаелевскую конденсацию α,β-непредельных циклических кетонов с предельными кетонами с целью получения полициклических кетонов ряда дициклогексила и циклогексилциклопентана согласно следующим схемам:

Как известно, к этим классам соединений примыкают некоторые синтетические эстрогены, например трициклические кетоны (I) [3] и (II) [4]

CH_3 HO (I) HO (II)

Оказалось, что указанная конденсация протекает с вполне удовлетворительными выходами при комнатной температуре в присутствии $^1/_3$ эквивалента калия в среде трет. бутилового спирта и диоксана.

При взаимодействии 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (IV) с 6-метокситетралоном-1 (III) с выходом ~50% выделен кристаллический кетон, который по элементарному анализу и химическим свойствам соответствует нормальному продукту конденсации (V).

При температуре 340—350° дикетон (V) распадается на исходные компоненты, а при обработке избытком циангидрина ацетона в присутствии пиперидина на холоду образует с выходом 76% моноциангидрин (VII)

в соответствии с известной инертностью α-тетралоновой кетогруппы по отношению к действию циангидрина ацетона [5]. Интересно отметить, что дикетон (V) с избытком семикарбазида также дает монопроизводное (VIII), строение которого должно быть аналогично строению вышеуказанного моноциангидрина (VII).

При деметилировании дикетона (V) посредством хлористого алюминия в кипящем ксилоле с выходом 40% получен соответствующий фенол (VI), который при действии диазометана в эфире вновь превращается в исходный дикетон (V). Хотя фенол (VI) и обладает большим структурным сходством с физиологически активными соединениями (I) и (II), однако при испытании на крысах он не проявил эстрогенного действия.

1-Метил-Δ^1-циклопентен-5-он (IX) также присоединяет 6-метокситетралон-1 с образованием дикетона (X), охарактеризованного моносемикарбазоном

При деметилировании дикетона (X) при помощи хлористого алюминия в ксилоле или бромистого водорода в уксусной кислоте получено масло фенольного характера, которое не удалось закристаллизовать.

Конденсация циклогексанона с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном привела к образованию 2-метил-2′,3-дикетоциклогексила (XI), который в отличие от вышеописанных продуктов конденсации (V) и (X) легко дает биссемикарбазон

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 6-метокситетралона-1 с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном. К раствору трет.бутилата калия, приготовленному растворением 0,4 г

металлического калия в 10 мл трет. бутилового спирта, при перемешивании, прибавили 6,8 г 6-метокситетралона-1 (III) [т. кип. 135—138° (12 мм); т. пл. 78—79°] [6] в 20 мл диоксана и затем по каплям внесли 4,4 г 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она (IV) [т. кип. 56—57° (9 мм); n_D^{20} 1,4865] [1]. После трехчасового стояния при комнатной температуре смесь нейтрализовали по конго концентрированной соляной кислотой и упарили в вакууме досуха. Остаток обработали водой, экстрагировали эфиром и продукт реакции разогнали в вакууме. Получено 1 г исходного 6-метокситетралона-1 и 7 г масла с т. кип. 200—215° (1 мм), из которого при добавлении эфира выпал дикетон (V) с т. пл. 115—116° (из водного метанола), выход которого составил 5 г, или 53% от теорет., считая на вошедший в реакцию 6-метокситетралон-1.

Найдено %: C 75,12; 75,10; H 7,80; 7.94
$C_{18}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 75,4; H 7,7

Моносемикарбазон, промытый метанолом, плавился при 237—238° с разложением.

Найдено %: N 11,81; 11,89
$C_{19}H_{25}O_3N_3$. Вычислено %: N 12,2

Термическое разложение дикетона (V). 0,5 г описанного дикетона (V) нагревали при 340—350° до прекращения перегонки (10—15 мин.). Дестиллат почти полностью закристаллизовался. Получено 0,1 г (33%) 6-метокситетралона-1 (III).

Деметилирование дикетона (V). 0,5 г дикетона (V) и 1 г хлористого алюминия в 10 мл сухого ксилола кипятили при перемешивании в течение 7 мин. По охлаждении реакционную смесь разложили льдом и разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Выпавший осадок растворили в разбавленной (2—5%) щелочи и после фильтрования высадили разбавленной соляной кислотой. Получено 0,2 г (40%) моногидрата фенола (VI) с т. пл. 196—198° (из водного метанола)

Найдено %: C 70,43; 70,45; H 7,60; 7,63
$C_{17}H_{20}O_3H_2O$. Вычислено %: C 70,4; H 7,6

Моносемикарбазон, промытый метанолом, плавился при 247—248° с разложением

Найдено %: N 13,14; 13,25
$C_{18}H_{23}O_3N_3$. Вычислено %: N 12,8

При действии диазометана в эфире фенол (VI) переходит в исходный дикетон (V).

Получение циангидрина дикетона (V). 0,3 г дикетона (V), 0,5 г циангидрина ацетона, 1 каплю пиперидина в 10 мл эфира оставили стоять при комнатной температуре на сутки. Выпавший осадок отфильтровали и промыли эфиром. Получено 0,2 г циангидрина (VII) с т. пл. 165—168°. Маточный раствор упарили в вакууме досуха и к остатку прибавили 0,5 г циангидрина ацетона и 10 мл эфира. При стоянии выпало еще 0,05 г циангидрина (VII), общий выход которого составил 0,25 г, или 76% от теорет.

Найдено %: C 73,00: 73,04; H 7,43; 7,60; N 4,61; 4,65
$C_{19}H_{23}O_3N$. Вычислено %: C 72,8 H 7,4; N 4,5

Конденсация 6-метокситетралона-1 с 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном. Реакция проводилась, как описано выше, при конденсации 6-метокситетралона-1 с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном. Из 7 г 6-метокситетралона-1 и 4,2 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-она (IX) [т. кип. 52—53° (15 мм); n_D^{20} 1,4470] [1] получено 4 г дикетона (X) с т. кип. 195—201° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5660. С учетом непрореагировавшего 6-метокситетралона-1 (1,9 г) выход дикетона (X) составил 51% от теорет.

Найдено %: C 74,74; 74,6; H 7,44; 7,49
$C_{17}H_{20}O_3N_3$. Вычислено %: C 75,0 H 7,3

Моносемикарбазон, промытый метанолом, плавился при 217—218°

Найдено %: N 12;56; 12,36
$C_{18}H_{23}O_3N_3$. Вычислено %; N 12,8

Деметилирование дикетона (X). 0,5 г дикетона (X) и 10 мл насыщенного при 70° раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте нагревали при 65—70° в течение 5 час. Раствор упарили в вакууме досуха, остаток растворили в разбавленной щелочи и после фильтрования продукт реакции высадили разбавленной соляной кислотой. Получено 0,3 г вязкого некристаллизующегося масла фенольного характера.

При деметилировании дикетона (X) при помощи хлористого алюминия в ксилоле также не удалось выделить кристаллического фенола.

Конденсация циклогексанона с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном. Конденсация проводилась, как описано выше. Из 2 г циклогексанона и 2,2 г 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-она получено 2,5 г (59%) 2-метил-2',3-дикетодициклогексила (XI) с т. кип. 142—145° (1,5 мм); n_D^{20} 1,5115

Найдено %: C 74,62; 74.56; H 9,48; 9,66
$C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 74,9 H 9,6

Биссемикарбазон, промытый метанолом, плавился при 237—238° с разложением.

Найдено %: N 25,72; 25,50
$C_{15}H_{26}O_2N_6$. Вычислено %: N 26,1

В заключение выражаем багодарность проф. М. Д. Машковскому за проведение испытаний дикетона (VI) на эстрогенную активность.

ВЫВОДЫ

1. Описан синтез дикетонов ряда дициклогексила и циклогексилциклопентана путем михаелевской конденсации циклических кетонов с α,β-ненасыщенными циклическими кетонами.

2. При взаимодействии 6-метокситетралона-1 (III) с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном (IV) и 1-метил-Δ^1-циклопентен-5-оном (IX) в присутствии трет. бутилата калия в трет.бутиловом спирте и диоксане получены соответствующие дикетоны (V) и (X) с выходом ~50%. При конденсации циклогексанона с 1-метил-Δ^1-циклогексен-6-оном выделен дикетон (XI) с выходом 59%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, И. В. Торгов и С. Н. Ананченко, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, № 5, 889.
2. И. Н. Назаров и сотр., ЖОХ 20, 648, 661, 876 (1950).
3. F. C. Novello, M. E. Christy, J. Am. Chem. Soc. 75, 5431 (1953).
4. A. Horeau, J. Jacques, Bull. 19, 527 (1952).
5. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и А. В. Камерницкий, ЖОХ 25, 1345 (1955).
6. G. Stork, J. Am. Chem. Soc. **69**, 576 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА, А. И. МАЛЫШЕВ, В. Т. АЛЕКСАНЯН и Х. Е. СТЕРИН

ГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВОЙ ЧЕРНИ

Желая изучить физические свойства и химическое поведение алкилциклопропанов с разветвленной боковой цепью, мы решили синтезировать их из соответствующих третичных спиртов циклопропанового ряда. Такие спирты легко получаются из алкилциклопропилкетонов и при дегидратации образуют соответствующие алкенилциклопропаны, например:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-CO-CH_3 \xrightarrow{+CH_3MgJ} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CH-C\begin{matrix} \nearrow CH_2 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$$

Мы надеялись, прогидрировав в последних двойную связь в мягких условиях, перейти к искомым алкилциклопропанам. Оказалось, однако, что наши попытки провести гидрирование одного из таких непредельных углеводородов — изопропенилциклопропана — в присутствии палладиевой черни при комнатной температуре и атмосферном давлении не привели к желаемому результату: с присоединением двух молекул водорода получался 2-метилпентан. Образование этого парафина — продукта гидрогенолиза трехчленного кольца по связи, лежащей рядом с заместителем, находится в противоречии с рядом описанных в литературе экспериментальных фактов по гидрогенолизу алкилциклопропанов. Так, Кижнер [1] и позднее Розанов [2] нашли, что при гидрогенолизе алкилциклопропанов над никелем в проточной системе при 150° водород присоединяется по связи, лежащей напротив углерода, несущего заместитель, или, формулируя в более общем виде, водород присоединяется к наиболее гидрогенизированным атомам углерода.

В наших работах [3, 4] по каталитическому гидрированию алкилциклопропанов в паровой фазе при атмосферном давлении в присутствии платинированного угля эта закономерность полностью подтвердилась. Подтвердилась она также в работах Борда и сотрудников [5], которые проводили гидрогенолиз алкилциклопропанов над никелевыми катализаторами в иных условиях — под давлением водорода. Следует отметить, что в противоположность нашим наблюдениям [4], по мнению этих авторов, трехчленный цикл обладает значительной стойкостью и требует для разрыва C—C-связей кольца достаточно жестких условий. Так, гидрогенолиз изопропилциклопропана, в результате которого получался 2,3—диметилбутан, они проводили при температуре 150—200° и давлении 87 атм. Однако, пытаясь селективно прогидрировать двойную связь в изопропенилциклопропане в более мягких условиях (97°, 56 атм.), эти авторы получили изопропилциклопропан со значительной примесью 2-метилпентана. Для объяснения этого факта они высказали предположение, что образование такой примеси вызывается наличием в изопропенилциклопропане сопряжения двойной связи с трехчленным кольцом; эксперимен-

тально такое предположение проверено не было. Позднее Слэби [6] показал, что применение медно-хромового катализатора, промотированного окисью бария, при температуре 100—130° и давлении 105—140 атм. позволяет гидрировать двойную связь изопропенилциклопропана, не затрагивая С—С-связей кольца.

Получив при гидрировании изопропенилциклопропана в присутствии палладия 2-метилпентан, мы сочли необходимым выяснить причину аномального течения этой реакции. Для этого мы решили выделить промежуточные продукты гидрирования, проведя реакцию в тех же условиях, но, прервав ее, как только поглотился один моль водорода. На основании разгонки катализата можно было предположить, что, кроме изопропенилциклопропана и 2-метилпентана, в смеси присутствуют 2-метилпентены. Однако вследствие близости температур кипения выделить компоненты смеси в чистом виде нам не удалось. Поэтому мы определили состав полученного катализата по спектрам комбинационного рассеяния света.

Спектр изопропенилциклопропана не был известен, а литературные данные по спектрам 2-метилпентена-1 и 2-метилпентена-2 [7, 8] казались недостаточно надежными. Поэтому пришлось синтезировать последние два углеводорода и получить спектры всех трех, выразив интенсивности линий в принятой шкале циклогексана. Действительно оказалось, что, например, у 2-метилпентена-1 частота двойной связи равна 1650 $см^{-1}$, а не 1663 $см^{-1}$ [8]. Исследование спектров катализата показало, что полученная в результате неполного гидрирования смесь углеводородов состоит из не вошедшего в реакцию изопропенилциклопропана, 2-метилпентена-2 и, в меньшем количестве, 2-метилпентена-1. Кроме того, найдено небольшое количество 2-метилпентана. Изопропилциклопропан в катализате по данным спектрального анализа не обнаружен. Это указывает на то, что селективного гидрирования двойной связи в изопропенилциклопропане не происходит, а конечный продукт реакции — 2-метилпентан — получается гидрированием образовавшихся в качестве промежуточных продуктов 2-метилпентенов. Образование 2-метилпентенов легко объяснить, рассматривая изопропенилциклопропан как сопряженную систему, в которой трехчленный цикл сопряжен с двойной связью.

Тогда образование 2-метилпентена-2 могло бы явиться либо результатом гидрогенолиза трехчленного цикла по связям, примыкающим к заместителю, т. е. присоединения водорода в положение 3,4 с последующей частичной изомеризацией образовавшегося 2-метилпентена-1 в 2-метилпентен-2

$$\underset{\diagdown\ \diagup\ CH_2}{\overset{4}{CH_2}} - \overset{3}{CH} - \underset{CH_3}{\overset{2}{C}} = \overset{1}{CH_2} \xrightarrow{+H_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{CH_3}{C} = CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 - CH_2 - CH = \underset{CH_3}{C} - CH_3,$$

либо результатом присоединения водорода в положение 1,4:

$$\underset{\diagdown\ \diagup\ CH_2}{\overset{4}{CH_2}} - \overset{3}{CH} - \underset{CH_3}{\overset{2}{C}} = \overset{1}{CH_2} \xrightarrow{+H_2} CH_3 - CH_2 - CH = \underset{CH_3}{C} - CH_3.$$

Для уточнения механизма реакции необходимо было проверить, идет ли на самом деле в условиях гидрирования изомеризация 2-метилпентенов с перемещением двойной связи из 1-го во 2-е положение, и наоборот. Для этого синтезированные нами 2-метилпентен-1 и 2-метилпентен-2 взбалтывались с палладиевой чернью, причем взбалтывание было прервано, когда поглотилось лишь 0,2 мол. водорода, благодаря чему олефины, которые могли образоваться в результате перемещения двойной связи,

должны были в основной массе сохраниться в катализате. Эти опыты показали, что в таких условиях оба гексена действительно изомеризуются друг в друга и дают одинаковые по количественному составу смеси 2-метилпентена-2 и 2-метилпентена-1 со значительным преобладанием первого.

Сам изопропенилциклопропан, как было показано специальным опытом, не изомеризуется при взбалтывании его спиртового раствора с восстановленной палладиевой чернью.

Все вышесказанное позволяет сделать заключение, что в изопропенилциклопропане при гидрировании в описанных выше условиях действительно проявляется сопряжение двойной связи с трехчленным циклом, ослабляющее С—С-связь цикла, лежащую рядом с заместителем. Тот факт, что изопропилциклопропан при гидрировании изопропенилциклопропана не образуется или образуется в незначительном количестве, указывает на большую легкость присоединения водорода к трехчленному кольцу, сопряженному с двойной связью, чем к самой двойной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изопропенилциклопропан получался дегидратацией диметилциклопропилкарбинола при помощи нескольких капель концентрированной серной кислоты. Перегнанный на колонке углеводород имел т. кип. 70,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4255; d_4^{20} 0,7517*.

Δν (см$^{-1}$): 234 (2 ш), 268 (36 ш), 294 (0), 315 (1), 343 (0), 359 (0), 394 (16), 415 (26), 474 (56, р) 586 (15 д, фон), 531 (12), 695 (12), 714 (41, р), 729 (19), 797 (6), 818 (25,ш), 890 (60), 900 (80, ш), 936 (0), 962 (37), 996 (9, р), 1020 (17), 1035 (3), 1049 (3, д), 1089 (15,д), 1100, (14 д), 1169 (3, д), 1192 (110, ш, дв.), 1225 (5 д), 1238 (6, д), 1293 (16, р), 1318 (2), 1340 (4 д), 1369 (4, д), 1391 (50, ш, дв.), 1403 (10, фон), 1428 (64, фон), 1459 (43 фон), 1503 (2), 1635 (114, р), 1649 (90,р), 2854 (10, фон), 2870 (10, фон), 2898 (20, д), 2917 (45, р), 2938 (10 фон), 2973 (20, д), 2988 (60, р), 3013 (140, ш, дв.), 3083 (60.ш, дв.).

2-Метилпентен-1 в смеси с 2-метилпентеном-2 готовился дегидратацией 2-метилпентанола-2 при помощи иода. Углеводороды разделялись перегонкой на лабораторной колонке эффективностью в 100 теоретических тарелок.

2-Метилпентен-1: т. кип. 61,4° (760 мм); n_D^{20} 1,3918; d_4^{20} 0,6802.

Δν (см$^{-1}$): 199 (6, д), 267 (1), 292 (0), 327 (7 д), 349 (7, д), 372 (0), 400 (20 ш), 414 (I, д), 428 (3, д), 447 (5, д), 469 (1), 497 (4, д), 527 (14, р), 538 (3), 592 (0), 622 (0), 676 (1), 703 (12), 738 (17, р), 768 (1), 794 (1), 818 (24,р), 826 (31, р), 865 (1, д), 890 (18), 899 (14), 939 (1), 964 (3), 978 (1), 995 (9) 1027 (3 д), 1046 (14, ш), 1079 (1), 1102 (17, ш), 1149 (1), 1175 (1), 1200 (1), 1215 (12, д), 1225 (3, д), 1259 (3), 1271 (0), 1301 (7,д), 1327 (3, д), 1351(1), 1383 (22, ш), 1411 (39, ш), 1428 (46, ш), 1),453 (34, ш), 1651 (76, р), 2818 (10, д), 2843 (30, д, фон), 2873 (150, р80, 2888 (30, фон), 2902 (60, фон), 2914 (170), 2938 (130), 2965 (80, д), 2984 (80 д), 3001 (30, д), 3020 (5), 3077 (25, ш).

2-Метилпентен-2: т. кип. 66,9° (760 мм); n_D^{20} 1,4004; d_4^{20} 0,6862.

Δν (см.$^{-1}$): 260 (0), 359 (17, д), 406 (4, д), 413 (4, д), 444 (0), 472 (110, д), 514 (13), 717 (1), 746 (10), 764 (2, д), 818 (21), 833 (15, д), 875 (0), 908 (9 д), 929 (0, д), 956 (3, д) 986 (0), 1008 (7, д), 1063 (34), 1084 (2, д), 1121 (5, дв.), 1149 (4, д), 1167 (4, д), 1203 (3 д), 1263 (8), 1305 (19, р), 1353 (10), 1382 (43, р), 1439 (15 д, фин), 1455 (53, ш), 1478 (4, д), 1525 (5), 1677 (145), 2727 (10, д), 2856 (80, д.) 2876 (100 д), 2889 (40, д, фон), 2913 (160, д), 2967 (100, д), 2987 (20, д), 3035 (10).

---

* Литературные данные для всех синтезированных углеводородор приведены в табл. 1.

Катализатор — палладиевая чернь — готовился из хлористого палладия по методике Зелинского [9].

Гидрирование проводилось в утке обычного типа емкостью 100 мл, при температуре 18—20°. Для каждого опыта употреблялась свежая порция катализатора (0,4 г), перегнанный этиловый спирт (40 мл) и электролитический водород. Продукт гидрирования отгонялся в виде азеотропной смеси со спиртом на колонке со стеклянной насадкой, промывался водой, сушился и разгонялся на колонке с медной насадкой эффективностью в 40 теоретических тарелок. Во всех случаях при разгонке в колонку добавлялось в качестве вытеснителя 7 мл н. гептана (n_D^{20} 1,3877).

Изомеризация проводилась в тех же условиях, что и гидрирование. В случае изопропенилциклопропана она проводилась в отсутствие водорода, в случае гексенов — с присоединением 20% водорода, теоретически необходимого для гидрирования. Катализат выделялся так же, как и в случае гидрирования.

Таблица 1

Наименование углеводорода	Т. кип. в °С (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
Изопропенилциклопропан [6]	70,33	1,42550	0,75153
Изопропилциклопропан [6]	58,37	1,38639	0,69829
2-Метилпентан [10]	60,271	1,37145	0,65315
2-Метилпентен-2 [10]	67,29	1,4004	0,6863
2-Метилпентен-1 [10]	60,7	1,3915	0,6817

Литературные данные о константах изопропенилциклопропана и углеводородов, которые могут получиться при его гидрировании, приведены в табл. 1.

ГИДРИРОВАНИЕ

Опыт 1. Взято 11,5 г (15,4 мл) изопропенилциклопропана; поглотилось 6230 мл водорода*. Теоретическое количество водорода, отвечающее присоединению 2 мол. водорода, 6270 мл. Получено 11,2 г (17,1 мл) катализата. Результаты разгонки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фракции	Т. кип. в °С (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка	Вес в г	Объем в мл
I	60,0—60,3	1,3717	0,6537	—	1,9	2,6
II	60,3	1,3716	0,6534	73,8	6,5	10,0
III	60,3	1,3716	0,6534		2,2	3,4
Потери					0,6	1,1

Судя по константам, приведенным в табл. 2, при присоединении к изопропенилциклопропану 2 мол. водорода получен 2-метилпентан.

Опыт 2. Взято 18,2 г (24,4 мл) изопропенилциклопропана. Теоретическое количество, отвечающее 2 мол. водорода, составляет 9930 мл. Присоединено 5500 мл водорода, т. е. несколько больше 1 моля. Получено 16,3 г (23,8 мл) катализата. Результаты разгонки приведены в табл. 3.

* Во всех опытах объем водорода приведен к нормальным условиям.

Таблица 3

Фракции	Количество в мл	Количество в г	Т. кип. в °C (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
I—II	2,3	1,6	58,4—60,0	1,3840	0,6683
III	3,0	2,1	60,0—61,8	1,3856	0,6717
IV	3,5	2,3	61,8—64,0	1,3908	0,6787
V	2,0	1,5	64,0—66,8	1,3962	0,6844
VI	3,0	2,1	66,8—67,5	1,3998	0,6888
VII	4,5	3,2	67,5—67,6	1,4009	0,6919
VIII	2,7	1,9	67,6—69,4	1,4088	0,7103
IX	0,6	0,5	69,4—70,0	1,4128	
Потери	—	1,1			

Судя по данным табл. 3, катализат может содержать все углеводороды, перечисленные в табл. 1. Фракции V—VII, в основном, являются 2-метилпентеном-2.

Опыт 3. Взято 22,3 г (30,0 мл) изопропенилциклопропана. Теоретическое количество водорода, необходимое для полного гидрирования изопропенилциклопропана, 12 160 мл. Присоединено 6070 мл водорода. Получено 20,8 г (31,0 мл) катализата. Результаты разгонки приведены в табл. 4 и на фиг. 1.

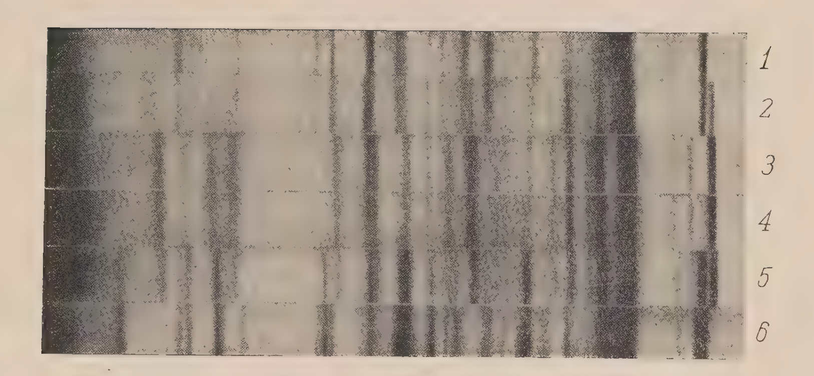
Таблица 4

Фракции	Количество в мл	Количество в г	Т. кип. в °C (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
I	2,5	1,6	58,0—60,0	1,3855	0,6668
II	6,0	4,0	60,0—62,1	1,3882	0,6735
III	4,0	2,8	62,1—65,0	1,3933	0,6809
IV	5,0	3,7	65,0—67,3	1,3998	0,6857
V	7,0	4,9	67,3—67,4	1,4018	0,6902
VI	4,0	3,0	67,4—69,8	1,4108	0,7181
Потери		0,8			

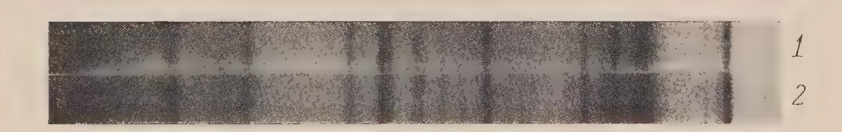
Как и в опыте 2, здесь получена смесь углеводородов с преобладанием во фракциях IV и V 2-метилпентена-2. Для выделения 2-метилпентена-2 в более чистом виде фракции V—VIII из опыта 2 и фракции IV и V из опыта 3 соединялись и вторично разгонялись на колонке. Всего взято для разгонки 15,0 г (21,6 мл) углеводородной смеси. Результаты разгонки приведены в табл. 5.

Таблица 5

Фракции	Количество в мл	Количество в г	Т. кип. в °C (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
I	5,5	3,9	63,4—67,1	1,3980	0,6853
II	4,0	2,7	67,1—67,2	1,4008	0,6881
III	4,5	3,2	67,2—67,3	1,4009	0,6889
Остаток	6,6	4,6		1,4065	0,7035
Потери	1,0	0,6			



Фиг. 2. Спектры комбинационного рассеяния: *1*—2-метилпентена-1; *2* — образца II; *3* — 2-метилпентена-2; *4* — образца III; *5* — образца IV; *6* — изопропенилциклопропана



Фиг. 3. Спектры продуктов изомеризации: *1* —2-метилпентена-1; *2* —2-метилпентена-2

Фракции II и III, судя по константам, представляют собой 2-метилпентен-2. Для анализа при помощи спектров комбинационного рассеяния света использованы следующие образцы:

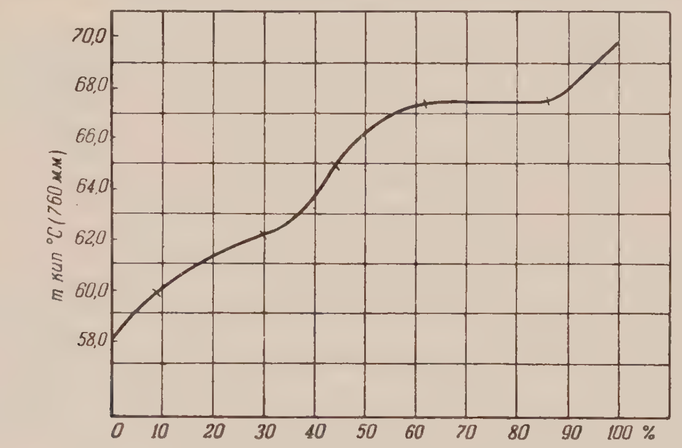
Образец I (6,0 г), представляющий собой смесь фракций I—IV от опыта 2 (см. табл. 3).

Образец II (12,3 г), представляющий собой смесь фракций I—III от опыта 3 (см. табл. 4) и фракцию I от повторной разгонки (см. табл. 5).

Образец III (5,9 г), представляющий собой смесь фракций II и III от повторной разгонки (см. табл. 5).

Образец IV (8,1 г), представляющий собой смесь фракции IX от опыта 2 (см. табл. 3), фракции VI от опыта 3 (см. табл. 4) и остатка от повторной разгонки (см. табл. 5).

Спектры комбинационного рассеяния света образцов II, III и IV приведены на фиг. 2, спектр образца I мало отличается от спектра образца



Фиг. 1. Кривая разгонки катализата опыта 3

II и поэтому не приводится. На основании спектрального исследования образцов I—IV было вычислено следующее ориентировочное содержание углеводородов в продуктах катализа:

2-Метилпентена-1	~30%
2-Метилпентена-2	~50%
Изопропенилциклопропана	~8%
2-Метилпентана	~12%

Мы надеемся в последующей работе уточнить эти ориентировочные данные.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Опыт 1. Взято 15,0 г (20,0 мл) изопропенилциклопропана. Встряхивание с восстановленным катализатором проводилось в течение 16 час. Получено 13,7 г (18,4 мл) углеводорода; n_D^{20} 1,4253; d_4^{20} 0,7513. Судя по константам, изопропенилциклопропан остался неизмененным.

Опыт 2. Взято 19,8 г (28 мл) 2-метилпентена-2. Присоединено 1030 мл водорода. Теоретическое количество водорода, необходимое для полного гидрирования, 5270 мл. Получено 17,5 г (25,6 мл) катализата с т. кип. 60,0—65,5° (749,2 мм).

Опыт 3. Взято 10,5 г (15,4 мл) 2-метилпентена-1. Присоединено 660 мл водорода. Теоретическое количество водорода, необходимое для полного гидрирования, 2790 мл. Получено 8,2 г (12,0 мл) катализата; т. кип. 60,0—65,0° (749,2 мм).

Катализаты опытов 2 и 3 анализировались при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Спектры продуктов изомеризации, полученных в этих опытах, совершенно идентичны; они приведены на фиг. 3.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что при гидрировании изопропенилциклопропана в спиртовом растворе в присутствии палладиевой черни при комнатной температуре и атмосферном давлении к нему присоединяются две молекулы водорода и образуется 2-метилпентан.

2. Показано, что гидрирование изопропенилциклопропана идет через промежуточное образование 2-метилпентена-1 и 2-метилпентена-2.

3. Найдено, что в условиях, в которых проводится гидрирование, происходит изомеризация 2-метилпентена-2 в 2-метилпентен-1 и наоборот.

4. Показано, что изопропенилциклопропан при длительном взбалтывании с восстановленной палладиевой чернью остается неизмененным.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Кижнер, ЖРХО 44, 165 (1912), 45, 1770 (1913).
2. Н. А. Розанов, ЖРХО 48, 175(1916).
3. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Изв. АН СССР ОХН, 1954, № 5, 878.
4. М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, ДАН 97, 683 (1954).
5. R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 71, 172 (1949); R. W. Shortridge, R. A. Craig, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 70, 946, (1948).
6. V. A. Slabey, P. H. Wise, L. C. Gibbons, J. Am. Chem. Soc., 71, 1518 (1949).
7. J. Goubeau, Zeitschr. angew. Chem. (Beiheft), № 56 (1948).
8. M. R. Fenske, W. G. Braun, R. O. Wiegand, D. Quiggle, R. H. Mc Cormick, D. H. Rank Anal. Chem. 19. 700 (947).
9. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, Изд. АН 1941, 2, 150.
10. F. D. Rossini и др. Selected Values of Physical and Theromodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, 37, 55 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

Н. И. ШУЙКИН, Н. Г. БЕРДНИКОВА и Ю. П. ЕГОРОВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ н.ПРОПИЛ- И ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА НА НИКЕЛЬГЛИНОЗЕМНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ ВОДОРОДА

Вопросам контактно-каталитических превращений ароматических углеводородов посвящен ряд исследований [1—3], в которых преимущественно изучались реакции в присутствии окисных катализаторов под атмосферным давлением. Однако в настоящее время существенный интерес представляет изучение поведения гомологов бензола под влиянием окисно-металлических катализаторов при повышенных давлениях водорода [4].

В ранее опубликованных работах [5—7] нами уже были описаны результаты исследования контактно-каталитических превращений некоторых индивидуальных цикланов, алканов и простейших ароматических углеводородов при повышенной температуре под давлением водорода. На основании полученных экспериментальных данных нами было высказано предположение о характере и направлении реакций, протекающих при повышенных давлениях водорода в присутствии платинированной окиси алюминия.

Еще в 1934 г. одним из нас в совместной работе с Зелинским [8] было показано, что при 350° никельглиноземный катализатор обладает не только отчетливо выраженным дегидрирующим действием, но и способностью проводить синтетический процесс, являющийся следствием контактного метилирования циклических углеводородов возникающими в этих условиях метиленовыми радикалами.

При постановке настоящего исследования мы исходили из предположения, что проведение катализа ароматических углеводородов при повышенном давлении водорода повысит устойчивость катализатора и позволит наблюдать в более отчетливой форме синтетические процессы, аналогичные замеченным нами ранее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовалось поведение обоих изомерных пропилбензолов в контакте с мелкодисперсным никелем, отложенным на активированной окиси алюминия. Содержание активного металла в образцах взятого нами для исследования катализатора составляло 10, 20 и 30%. Гидрирующие и дегидрирующие свойства их предварительно определялись рефрактометрически по превращениям бензола при 180° и циклогексана при 300°. Оказалось, что в присутствии 20- и 30%-ного никельглиноземного катализатора бензол в этих условиях гидрируется в циклогексан практически нацело, а циклогексан дегидрируется в бензол на 98%.

Исходный н. пропилбензол после фракционирования на колонке эффективностью в 42 теоретические тарелки обладал следующими свойствами: т. кип. 159—159,7° (759 мм); n_D^{20} 1,4920 и d_4^{20} 0,8621. Изопропилбензол имел т. кип. 153,9—152,0° (758 мм); n_D^{20} 1,4915 и d_4^{20} 0,8623.

Указанные углеводороды вводились в контакт с взятыми для исследо-

вания катализаторами с объемной скоростью 0,8 $час^{-1}$ при молярном отношении водорода к углеводороду приблизительно 5 : 1 в установке проточного типа [9]. Жидкие продукты катализа исследовались с применением четкой ректификации, хроматографической адсорбции и при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Газообразные продукты анализировались в аппарате Орса — Лунге. В каждый опыт бралось 100 г вещества.

КАТАЛИЗ н.ПРОПИЛБЕНЗОЛА

н.Пропилбензол вводился в контакт с никелевыми катализаторами при 460—465° и давлениях водорода в 25 и 50 атм. Результаты контактирования приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Условия проведения опытов с н. пропилбензолом и свойства полученных катализатов

Содержание Ni в катализаторе в %	Условия проведения опыта		Выход катализата в %	Свойства катализатов		Степень превращения исходного углеводорода в %
	давление в атм.	температура в °С		n_D^{20}	d_4^{20}	
30	25	465	78,5	1,4975	0,8593	97,6
	50	460	77,3	1,4970	0,8595	97,5
20	25	465	80,1	1,4975	0,8661	96,5
10	25	465	78,9	1,4956	0,8623	81,5

Как видно из данных табл. 1, изменение содержания мелкодисперсного Ni в катализаторе с 30 до 10% приводит к снижению глубины превращения н. пропилбензола на 16%. Детальному исследованию был подвергнут катализат, полученный контактированием н. пропилбензола с Ni — Al_2O_3, содержащим 20% Ni, при 465° и 25 атм. давления водорода. Для фракционирования на колонке эффективностью в 42 теоретических тарелки было взято 100 мл (86,6 г) этого катализата с n_D^{20} 1,4975 и d_4^{20} 0,8661. Результаты разгонки приводятся в табл. 2. Как видно из данных

Таблица 2

Фракционный состав и свойства фракций, выделенных из катализата н.пропилбензола

№ фракции	Пределы выкипания в °С при 756 мм	Выход в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход на взятую в разгонку смесь в вес. %
I	60,5—73,6	4,8	1,4450	0,7345	5,6
II	73,6—78,9	0,8	1,4780	—	0,8
III	78,9—80,1	47,3	1,4985	0,8732	55,0
IV	80,1—109,5	0,7	1,4975	—	0,7
V	109,5—110,9	10,8	1,4965	0,8667	12,5
VI	110,9—133,7	0,8	1,4940	—	0,8
VII	133,7—136,5	7,9	1,4957	0,8673	9,2
VIII	136,5—149,0	2,8	1,4965	0,8669	3,2
IX	149,0—155,6	1,5	1,4915	0,8621	1,6
X	155,6—159,8	3,0	1,4918	0,8620	3,5
Остаток		5,4	1,5015	—	6,2

табл. 2, в состав фракции I, судя по ее свойствам, могут входить, кроме следов бензола, обнаруженного формолитовой реакцией, цикланы и алканы. После удаления бензола хромотографической адсорбцией из фрак-

ции I было выделено 4,8 мл деароматизированной части с n_D^{20} 1,4085 и d_4^{20} 0,7128. Оптическим анализом в этой фракции были обнаружены метилциклопентан (~60%), циклогексан (~15%) и качественно гексаны. Фракция II из-за недостатка вещества исследованию не подвергалась.

Свойства фракции III с пределами выкипания 78,9—80,1° давали основание предполагать, что в ее состав входит бензол и некоторое количество циклогексана. Для выяснения этого предположения часть фракции III была подвергнута дегидрогенизационному катализу по Зелинскому. В качестве катализатора был взят Pt-уголь (4,5% Pt), в присутствии которого фракция проводилась последовательно 3 раза при 300—305° до тех пор, пока коэффициент рефракции уже не изменялся. При этом был получен катализат с n_D^{20} 1,5005 и d_4^{20} 0,8765. Отсюда следует, что в состав фракции III, наряду с бензолом, входит ~2% циклогексана [10]. Прмежуточные фракции IV и VI из-за недостатка вещества исследованию не подвергались. Фракция V с пределами выкипания 109,5—110,9° по своим свойствам соответствует почти чистому толуолу. Фракция VII (133,7—136,5°) представляет собой этилбензол. В продуктах окисления небольшой ее части перманганатом [11] была найдена только одна бензойная кислота с т. пл. 120,8°.

Фракция VIII, выкипающая в интервале 136,5—149,0°, для выяснения строения присутствующих в ней ксилолов была окислена по Ульману [11]. Разделение полученных кислот производилось по методу, описанному Молдавским с сотрудниками [12]. Из полученной смеси кислот (3,6 г) было выделено 0,4 г бензойной кислоты (т. пл. 120,8°), 1,8 г изофталевой, 0,5 г терефталевой и 0,4 г фталевой (т. пл. 190°) кислот. Изофталевая и терефталевая кислоты были переведены в их метиловые эфиры, которые плавились соответственно при 65 и 140°.

Фракция IX (149,0—155,6°) по своим свойствам соответствует изопропилбензолу. Продукт окисления этой фракции перманганатом предста-

влял собой бензойную кислоту (т. пл. 121°). Фракция X (155,6—159,8°) в основной массе представляла собой неизмененный н. пропилбензол.

Остаток (5,4 г) от фракционирования катализата был разделен разгонкой при 759 мм из колбочки с дефлегматором на следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 159,8—169,8°; 3 г; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 0,8619
Фр. II, т. кип. 169,8—176,0°; 1,2 г; n_D^{20} 1,4997; d_4^{20} 0,8720
Фр. III, т. кип. 176,0—184,0°; 0,7 г; n_D^{20} 1,5447

Фракция I этого остатка, судя по свойствам, состояла в основной массе из исходного н. пропилбензола. В результате окисления фракции II была получена смесь фталевых кислот (1,7 г), в которой были идентифицированы только изофталевая (0,8 г) и терефталевая (0‘7 г) кислоты, что указывает на наличие в ней изомерных мета- и парадиалкилбензолов (повидимому, метилэтилбензолов).

На основании исследования химического состава фракций катализата можно представить следующую схему превращений н.пропилбензола в принятых нами условиях (см. стр. 45).

КАТАЛИЗ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Превращения изопропилбензола были исследованы при 350, 400 и 465° и прочих одинаковых условиях. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Условия проведения опытов с изопропилбензолом и свойства полученных катализатов

Содержание Ni в катализаторе в %	Условия проведения опыта		Выход катализата в %	n_D^{20}	d_4^{20}	Глубина превращения в %
	давление в атм.	температура в °С				
30	25	350	86,5	1,4946	0,8611	28,5
	25	400	83,4	1,4955	0,8625	49,5
	25	465	68,1	1,4955	0,8620	98,0
	50	465	67,6	1,4950	0,8598	97,5
20	25	400	78,7	1,4945	0,8589	39,3
	25	465	67,3	1,4945	0,8593	97,0
	50	465	66,8	1,4940	0,8590	96,5
10	25	465	68,9	1,4950	0,8597	91,3
	50	465	65,3	1,4945	0,8584	93,6

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что повышение температуры от 350 до 465° приводит к значительному увеличению выхода продуктов полного и частичного деалкилирования изопропилбензола.

Снижение содержания никеля в катализаторе с 30 до 10% дает сравнительно небольшое снижение глубины деалкилирования исходного изопропилбензола. Повышение давления с 25 до 50 атм. при 465° существенно не влияет на степень превращения. Детальному обследованию был подвергнут катализат, полученный в опыте, проведенном в присутствии никель-глиноземного катализатора с содержанием 20% Ni, при 465° и 25 атм. давления водорода с объемной скоростью 0,8 час$^{-1}$. Результаты аналитической разгонки 150 мл катализата на ректификационной колонке эффективностью в 42 теоретических тарелки приведены в табл. 4.

Свойства фракции I (48—78,5°) давали основание предполагать, что, кроме бензола, в ее состав могут входить алканы и цикланы. После удаления бензола хроматографической адсорбцией, оставшаяся деароматизированная часть (5,3 мл) с n_D^{20} 1,4121 и d_4^{20} 0,7584 была подвергнута оптическому анализу. При этом было обнаружено, что в состав этой части фракции входит 65% метилциклопентана ($\Delta\nu$ см$^{-1}$ 534, 845, 890, 1085

Таблица 4

Фракционный состав катализата изопропилбензола, полученного в контакте с $Ni - Al_2O_3$ (20% Ni) при 465° и 25 атм. давления водорода

№ фракции	Пределы выкипания в °С при 758 мм	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход на взятую в разгонку смесь в %
I	48—78,5	6,9	1,4670	0,7975	5,3
II	78,5—81,2	41,4	1,4985	0,8743	31,9
III	81,2—109,0	4,0	1,4780	0,8003	3,0
IV	109,0—111,0	26,3	1,4965	0,8665	20,2
V	111,0—133,5	0,8	1,4965	—	0,2
VI	133,5—137,0	16,6	1,4960	0,8668	12,8
VII	137,0—148,0	7,9	1,4965	0,8663	6,1
VIII	148,0—156,0	1,9	1,4925	0,8621	1,4
IX	156,0—159,8	3,9	1,4920	0,8619	3,0
X	159,8—164,0	7,4	1,4968	0,8670	5,7
XI	164,0—178,3	5,5	1,4945	0,8719	4,2
Остаток		6,5	—	—	5,0

и др.) и 30% циклогексана ($\Delta\nu$ см$^{-1}$ 800, 1027, 1267 и др.); кроме того, качественно обнаружены гексаны.

Свойства фракции II (78,5—81,2°) давали основание предполагать, что в ее состав, наряду с бензолом, входит также циклогексан. В подтверждение этого предположения часть фракции была подвергнута дегидрогенизационному катализу в присутствии 4%-ного Pt-угля. После дегидрирования катализат практически нацело состоял из бензола. На основании кривой Зелинского и Павлова [10] в этой фракции должно присутствовать ~2,5% циклогексана. Подтверждение о наличии циклогексана в этой фракции было получено также путем снятия спектра комбинационного рассеяния света.

Промежуточная фракция III с пределами выкипания 81,2—109,0° после удаления из нее ароматических углеводородов адсорбцией на силикагеле анализировалась снятием спектра комбинационного рассеяния света; в деароматизированной части были обнаружены метилциклогексан ~70% и качественно гептаны.

Фракция IV с пределами выкипания 109—111,0° по своим свойствам соответствует почти чистому толуолу.

Переходная фракция V (111,0—133,5°) из-за недостатка вещества не исследовалась, а фракция VI, судя по свойствам, в основной массе состояла из этилбензола с примесью мета- и параксилолов. Фракция VII (137—148,0) была подвергнута оптическому анализу. Результаты исследования показали, что в состав этой ксилольной фракции входит приблизительно 10% этилбензола (с $\Delta\nu$ см$^{-1}$ 159, 622, 771, 969, 1005, 1050 и др.), 60% *m*-ксилола (230, 205, 540, 725, 1000, 1250, 1379, 1613), 15% *p*-ксилола (313, 460, 645, 829, 1183, 1205, 1379, 3054 и др.) и 10% *o*-ксилола (179, 580, 735, 1054, 1223, 1384, 1609); кроме того, в этой фракции качественно установлено присутствие пятичленного циклана состава C_9. Фракция VIII (148—156°) по своим свойствам близко подходит к исходному изопропилбензолу, а во фракции IX содержится главным образом н. пропилбензол, образовавшийся, повидимому, в результате изомеризации изопропилбензола; в продуктах окисления ее перманганатом найдена только одна бензойная кислота (т. пл. 120,8°). Фракции X и XI подвергались оптическому анализу. В состав фракции X входит ~ 40% н. пропилбензола, приблизительно 40% *p*-метилэтилбензола и 20% *m*-метилэтилбензола; кроме того, качественно установлено наличие небольшого количества триметилбензолов.

Во фракции XI были обнаружены *p*-метилизопропилбензол (главным образом), а также метазамещенные пропилбензола.

Исследование катализата изопропилбензола показывает, что в принятых условиях преобладающей реакцией является частичное и полное деалкилирование изопропилбензола с образованием бензола (32%), толуола (20,2%) и этилбензола (12,8%). Наряду с этой основной реакцией имеют место также и другие превращения: гидрирование бензольного ядра в гексаметиленовый цикл, сжатие последнего в пятичленный, гидрогенолиз пятичленного цикла с образованием алканов и частичная изомеризация изопропилбензола в н. пропилбензол.

Наличие в катализате ксилолов и триметилбензолов можно объяснить метилированием бензольного ядра метиленовыми радикалами, которые, как это было высказано нами ранее, возникают, повидимому, в результате распада (на поверхности никельглиноземного катализатора) образующихся в этом процессе цикланов. Однако такое объяснение не является единственным, так как не исключено, что в принятых нами условиях может идти также изомеризация изопропилбензола в триметилбензол с последующим гидрогенолизом метильной группы:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \nearrow C_6H_3(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2} CH_4 + C_6H_4(CH_3)_2$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \searrow C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$$

Таким образом, состав образующихся в результате катализа изопропилбензола углеводородов указывает на многообразие химических реакций в условиях повышенных температур и давлений водорода, которые протекают, по всей вероятности, по следующей схеме:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2} CH_4 + C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow{CH_2} C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2} C_2H_6 + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{H_2} C_6H_{11}CH_3 \rightarrow nCH_2''$$

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{CH_2''} \text{м-ксилол},\ \text{п-ксилол} \rightarrow \text{триметилбензолы},\ \text{о-ксилол}$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2} C_3H_8 + C_6H_6 \xrightarrow{H_2} C_6H_{12} \rightarrow C_5H_9CH_3 \xrightarrow{H_2} \text{гексаны};\quad C_6H_{12} \rightarrow nCH_2'';\quad C_5H_9CH_3 \rightarrow nCH_2''$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2CH_3$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{CH_2''} CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$$

$$CH_2'' \rightarrow CH_4$$

ВЫВОДЫ

1. Исследованы контактно-каталитические превращения н. пропил- и изопропилбензолов на никельглиноземном катализаторе при различных температурах (350—465°) и давлениях водорода в 25 и 50 атм.

2. Найдено, что в условиях проведения катализа этих углеводородов при 465° глубоким превращениям подвергается ~98% исходных углеводородов.

3. Установлено, что основной реакцией в превращениях изомерных пропилбензолов является гидрогенолиз боковой цепочки с образованием продуктов их полного и частичного деалкилирования: бензола, толуола и этилбензола. Параллельно с гидрогенолизом идут реакции гидрирования

бензольного ядра, сжатия шестичленного цикла в пятичленный, гидрогенолиза последнего и изомеризации боковой цепочки исходных углеводородов (переход нормальной в изо-форму, и наоборот).

4. В превращениях исследованных углеводородов наблюдается образование продуктов их метилирования метиленовыми радикалами, возникающими в результате распада на поверхности никельглиноземного катализатора получающихся в этом процессе цикланов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Д. Оболенцев и Н. Н. Грязнов, ДАН 73, 1, 121 (1950).
2. B. Grinsfelder, H. Voge, S. Good, Ind. Eng. Chem. 37, 1168 (1945).
3. К. П. Лавровский, Ю. А. Фиш и Н. Н. Наймушин, Труды Ин-та нефти, 2, 110 (1952).
4. V. Haensel, G. R. Donaldson, Ind. Eng. Chem. 43, № 9, 2102 (1952).
5. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 269; ДАН 89, № 6, 1029 (1953).
6. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 5, 879.
7. Н. И. Шуйкин и Н. Г. Бердникова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 1, 109.
8. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ДАН 3, № 4, 255 (1934).
9. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 6, 1067.
10. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, ЖРХО 58, 1311 (1926).
11. F. Ullmann, J. B. Uzbachian, Ber. 36, 1798 (1903).
12. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ 7, 167 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

А. Д. ПЕТРОВ, Ю. П. ЕГОРОВ, В. Ф. МИРОНОВ, Г. И. НИКИШИН
и А. А. БУГОРКОВА

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ АЛКЕНИЛСИЛАНОВ

Имеется значительное количество литературных данных по оценке влияния $\sigma-\pi$-сопряжения на реакционную способность разнообразных органических соединений [1]. В области кремнеорганических соединений явление сопряжения кратных связей со связью Si—C еще не отмечалось, и реакционная способность сопряженных и несопряженных кратных связей в алкенилсиланах различного строения не подвергалась сравнительному количественному изучению.

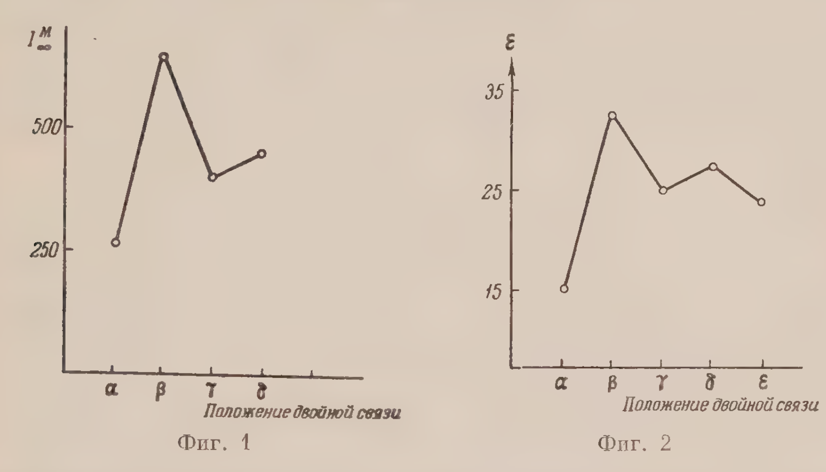
Синтезируя в течение ряда лет разнообразные непредельные кремнеуглеводороды с α-, β-, γ- и δ-положениями кратной связи относительно атома кремния, мы неоднократно указывали на качественные различия этих алкенилсиланов в реакциях присоединений [2—11]. Была отмечена исключительно высокая активность β-алкенилсиланов(аллилсиланов) при взаимодействии с HBr, Br_2, $HS_2P(OR)_2$ и другими реагентами [3, 10]. Так, например, $(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH_2$ присоединял HBr практически мгновенно [2] при $-70°$, в то время как $(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$ [3], а также $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$ [4] и $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH_2CH=CH_2$ [5] присоединяли HBr крайне медленно даже при комнатной температуре. Кроме того, было установлено, что $(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$ присоединяет HBr вопреки правилу Марковникова [3], что $(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH_2$ присоединяет его только по правилу [5] даже в присутствии перекиси [6] и что $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$, подобно олефинам, присоединяя HBr по правилу [4], способен в присутствии перекисей также присоединять HBr против правила [12].

В настоящем исследовании в целях количественной оценки влияния строения алкенилсиланов на реакционную способность кратных связей, а также для оценки явления альтернирования мы избрали реакцию роданирования [13] (легко контролируемую во времени), а также оценку интенсивностей характеристических частот двойной связи в спектрах комбинационного рассеяния света и инфракрасных спектрах поглощения. Как видно из данных, приводимых ниже, альтернирование интенсивностей линий спектров к. р. с. (частоты кратной связи 1630—1649 $см^{-1}$) отмечено до δ-положения кратной связи (фиг. 1). Интенсивность этих частот оказалась наименьшей для α-положения двойной связи, наибольшей для β-положения и имела среднее значение в γ-положении. По аналогичной кривой изменялась и интенсивность полосы $C=C$ ($\sim 6{,}2\ \mu$) в ИК-спектрах поглощения (фиг. 2).

Как известно, об идущем чередовании зарядов дальше β-положения сообщил на основании рефрактометрических исследований Фаянс [14]. Если чередование влияния атома кремния на порядок присоединения HBr заканчивается на двойной связи, находящейся в β-положении, то это чередование (альтернация) в скорости присоединения родана распространяется до γ-положения (фиг. 3); далее идет равномерное убывание

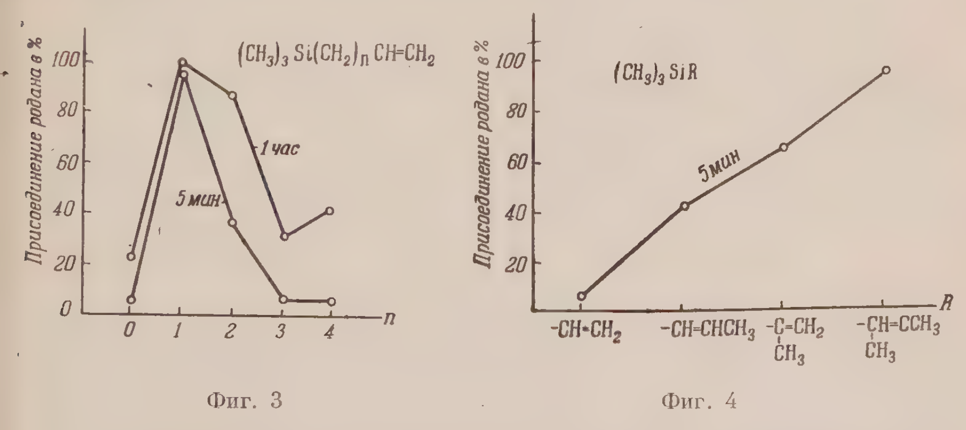
влияния атома кремния по углеродной цепи. Из этого же графика видно, что двойная связь в соединениях типа $R_3Si(CH_2)_nCH=CH_2$, где $n = 0 \div 4$, в десятки раз (для 5-минутной и часовой кривых) активнее в β-алкенилсиланах ($n = 1$), чем в α-алкенилсиланах ($n = 0$). α-Алкенилсиланы примерно в 4 раза менее активны, чем γ-алкенилсиланы ($n = 2$), и приблизительно равны по активности δ- и ε-алкенилсиланам.

Параллелизм между физическими и химическими свойствами алкенилсиланов типа $R_3Si(CH_2)_nCH=CH_2$ распространяется и на другие классы



Фиг. 1 Фиг. 2

алкенилсиланов. Оказалось, что наличие метильных групп у двойной связи, независимо от ее положения относительно атома Si, резко повышает химическую активность двойной связи и интенсивность ее характеристических частот в спектрах к.р.с. Так, интенсивность частот $C=C$ у $(CH_3)_3SiC(CH_3)=CH_2$ и $(CH_3)_3SiCH=C(CH_3)\cdot CH_3$ оказалась в 1,5 выше, чем для $(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$. Еще более резким оказался постепенный рост скоростей присоединения родана при переходе от винилсилана к α- и β-метилвинилсиланам и далее к β,β-диметилвинилсилану (фиг. 4) *.



Фиг. 3 Фиг. 4

Для γ-алкенилсиланов $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2$ и $(CH_3)_3SiCH_2CH_2C(CH_3)=CH_2$ скорость роданирования второго соединения в 10 раз выше, чем первого.

* На фиг. 4 последнее соединение следует читать $-CH=C(CH_3)CH_2$

Сравнение вычисленной и найденной молекулярной рефракции для соединений типа $R_3Si(CH_2)_nCH = CH_2$ показывает явную экзальтацию для аллилсиланов ($n = 1$) и отсутствие таковой для соединений, где $n = 0$, 2, 3 и 4. В случае полиаллилсиланов экзальтация растет пропорционально числу аллильных групп [15]. Алкенилсиланы с разветвлением у двойной связи, независимо от ее положения к атому кремния (например $(CH_3)_3SiCH = C(CH_3) - CH_3$, $(CH_3)_3SiCH_2CH_2C(CH_3) = CH_2$), также обнаруживают экзальтацию молекулярной рефракции [7,11]. Интересно отметить, что экзальтация была обнаружена и в случае предельных этильных и бутильных радикалов у атома Si и что она отсутствует в случае метильных и пропильных радикалов (табл. 1).

Таблица 1

Групповые рефракции некоторых радикалов у атома кремния в мл/моль

№ п/п	Группа у атома кремния	Рефракция связи Si—C найденная нами	Групповая рефракция	
			найдена нами	вычислена [16]
1	$Si-CH=CH_2$	2,5	11,73	11,73
2	$Si-CH_2CH=CH_2$	2,68	16,54	16,36
3	$Si-CH=CH-CH_3$	2,85	16,71	16,36
4	$Si-C(CH_3)=CH_2$	2,5	16,36	16,36
5	$Si-CH_2CH_2CH=CH_2$	2,5	20,99	20,99
6	$Si-CH_2C(CH_3)=CH_2$	2,55	21,04	20,99
7	$Si-CH=C(CH_3)-CH_3$	2,95	21,44	20,99
8	$SiCH_2CH_2C(CH_3)=CH_2$	2,7	25,82	25,62
9	$Si-C\equiv C-CH=CH_2$		20,68	19,38
10	$Si-CH_3$	2,5	7,57	7,57
11	$Si-C_2H_5$	2,38	12,08	12,20
12	$Si-n\text{-}C_3H_7$	2,5	16,83	16,83
13	$Si-n\text{-}C_4H_9$	2,42	21,38	21,46
14	$Si-CH_2Cl$	2,5	12,41	12,41
15	$Si-CH_2OH$	2,5	9,12	9,12
16	$Si-CH_2SCN$	—	19,93	—
17	$Si-Br$	2,6	10,30	10,20
18	$Si-OH$	2,52	3,5	3,48

Указанные явления были обнаружены при расчете *MR* по общепринятым величинам рефракций связи [16]. (табл. 1). Использование вычисленных нами на основе констант большого числа соединений групповых рефракций ряда радикалов у атома кремния дает большую точность и удобнее в расчетах *MR*.

Наличие таких физических особенностей у аллилсиланов, как повышенная интенсивность линий двойной связи спектров к. р. с. и ИК-полос поглощения, экзальтация *MR*, а также повышенная химическая активность этих соединений явно указывают на наличие в этих соединениях сопряжения кратной связи со связью Si—C ($\sigma-\pi$-сопряжение). Что касается алкенилсиланов с метильными группами у двойной связи, то им также свойственны отмеченные выше физические и химические особен-

ности. В данном случае это объясняется сопряжением кратной связи со связями С—Н группы CH_3, водороды которой сильно протонизированы.

Интересной особенностью атома кремния является его «барьерный» характер на пути передачи взаимодействия связанных с ним радикалов. Эта особенность проявляется в пропорциональном росте интенсивности линий, характеризующих группу $CH_2CH=CH_2$ [15], постоянстве интенсивности частот связи С=С при разных радикалах у атома кремния [17], устойчивости характеристических частот в разнообразных предельных радикалах [17, 18], пропорциональном росте экзальтации MR с числом алкенильных групп, независимости скорости присоединения родана от числа

Таблица 2

Скорость присоединения родана к алкенилсиланам

Формула алкенилсилана	Присоединение родана в %			Формула алкенилсилана	Присоединение родана в %		
	5 мин.	1 час	1 сутки		5 мин.	1 час	1 сутки
$(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$	4,8	19,4	89,3	$C_6H_5CH_3Si(CH_2CH=CH_2)_2$	72,9	91,4	93,8
$(CH_3)_3SiCH=CHCH_3$	42,1	99	99,5	$(C_6H_5)_2Si(CH_2CH=CH_2)_2$	62,8	81	96,3
$(CH_3)_3SiC=CH_2$ CH_3	64,3	80,7	98,9	$\alpha\text{-}C_{10}H_7CH_3Si(CH_2CH=CH_2)_2$	87,7	91,9	95,3
$(CH_3)_3SiC=CH_2$ C_2H_5	41,2	52,5	91,4	$CH_3Si(CH_2CH=CH_2)_3$	81,6	95,6	—
$(CH_3)_3SiCH=CCH_3$ CH_3	98,3	1014	110,1	$C_6H_5Si(CH_2CH=CH_2)_3$	48,2	74,5	85,4
$(C_2H_5)_3SiCH=CCH_3$ CH_3	74,9	96,5	103,9	$(CH_3)_3Si(CH_2)_2CH=CH_2$	6,9	37,7	99,6
$(CH_3)_2Si(CH=CCH_3)_2$ CH_3	57,8	83,4	99,1	$C_2H_5(CH_3)_2Si(CH_2)_2CH=CH_2$	22,5	61,8	102,4
$(CH_3)_3SiCH=CHSi(CH_3)_3$	29,8	67,5	90,6	$(C_2H_5)_2CH_3Si(CH_2)_2CH=CH_2$	20,1	60,3	100,6
$(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$	93,3	93,9	101	$(C_2H_5)_3Si(CH_2)_2CH=CH_2$	35,8	84,3	94,04
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH=CH_2$	96,4	96,4	97,2	$(CH_3)_3Si(CH_2)_2C=GH_2$ CH_3	96,3	97,7	102,5
$(C_3H_7)_3SiCH_2CH=CH_2$	92,2	97,3	100,2	$(C_2H_5)_3SiCH_2CHCH=CHCH_3$ CH_3	38,6	59,5	83,0
$(C_2H_5)_3SiCH_2C=CH_2$ CH_3	97,2	99,3	103,9	$(CH_3)_3SiCH_2CHCH_2CH=CH_2$ CH_3	8,5	20,6	94
$(CH_3)_3SiCH_2C=CH_2$ CH_3	93,3	96,8	104,8	$(C_2H_5)_3SiCH_2CHCH_2CH=CH_3$ CH_3	5,2	31	93
$CH_3HSi(CH_2CH=CH_2)_2$	77	94,7	119,0	$(C_3H_7)_3SiCH_2CHCH_2CH=CH_2$ CH_3	8,7	31,1	109,9
$(CH_3)_2Si(CH_2CH=CH_2)_2$	94,8	96,9	—	$(C_4H_3)_3SiCH_2CHCH_2CH=CH_2$ CH_3	13,5	23,9	—
$(C_2H_5)_2Si(CH_2CH=CH_2)_2$	83,7	88,5	90,8	$C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2CHCH_2CH=CH_2$ CH_3	13,8	24,3	96,5
				$(CH_3)_3Si(CH_2)_4CH=CH_2$	3,2	40,2	97,9

алкенильных групп (табл. 2) [13]. Можно думать, что это свойство объясняется как большей (против углерода) массой атома кремния, так и большим его атомарным объемом.

Измерение скорости реакций роданирования проводилось по методике, описанной ранее [13].

Методика измерения спектров к. р. с. обычная [19]: интенсивность оценена в принятой в СССР шкале, где интенсивность частоты 802 см C_6H_{12} принята за 250 ед. При сопоставлении интенсивностей частот спектров к. р. с. связей С = С в различных алкенилсиланах использовалась ее интегральная величина, определяемая фотометрически [19].

ИК-спектры поглощения получены на спектрометре ИКС-11 по обыч-

ной методике. При оценке интенсивности полосы принималась во внимание ее величина в максимуме, исправленная на ширину щели прибора [20]. Ниже приводятся спектры к. р. с. соединений, обсуждаемых в данной работе или полученных впервые.

γ-Бутенилтриэтилсилан $CH_2 = CHCH_2CH_2Si(C_2H_5)_3$ (I)

Δν: 168 (10), 267 (8ш), 302 (10), 435 (6), 556 (60ш), 617 (1), 636 (ш)) 735 (3), 765 (7), 913 (12), 973 (15), 1005 (20ш), 1020 (20ш), 1112 (10ш), 1134 (5), 1172 (2), 1197 (2), 1236 (20), 1279 (15), 1296 (20), 1374 (2), 1414 (40), 1468 (30), 1640 (50), 2879 (150ш), 2902 (100 ш), 2938 (10), 2954 (55), 3000(40, 3083 (20).

γ-Бутенилдиметилэтилсилан $CH_2 = CHCH_2CH_2Si(CH_3)_2C_2H_5$ (II)

Δν : 153 (15), 174 (15), 208 (10), 466 (6), 517 (10), 579 (60), 602 (5), 685 (15), 710 (10), 833 (5), 900 (10ш), 913 (10 ш), 972 (2), 990 (2), 1015 (15), 1114 (5), 1164 (8), 1181 (8), 1234 (1), 1249 (8), 1280 (20), 1298 (20), 1359 (5), 1416 (35), 1465 (10), 1640 (50), 2846 (8), 2878 (1000ш), 2900 (100ш), 2940 (2), 2955 (60), 2972 (5), 3000 (45), 3080 (20).

γ-Бутенилтриметилсилан $CH_2 = CHCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ (III)

Δν: 148 (20), 207 (35 фон)), 247 (10 фон), 274 (5), 324 (10), 438 (10), 518 (8ш), 577 (10), 588 (80р), 616 (15р), 631(10), 692 (35), 759 (2), 830 (5), 899 (15ш), 913 (15ш), 990 (5), 1014 (12), 1114 (5), 1176 (5), 1252 (10), 1280 (20), 1298 (25), 1415 (30), 1445 (5), 1640 (60), 2845 (10). 2880 (100ш), 2899 (150ш), 2959 (80), 2972 (5), 3000 (40), 3080 (20).

Триметилизокротилсилан $(CH_3)_3SiCH = C(CH_3)_2$ (IV)

Δν: 167 (20 фон), 210 (20 фон), 227 (30 ш), 252 (5), 363 (10), 452 (25), 615 (120), 662 (6), 690 (30 ш), 836 (8), 1061 (10), 1120 (5), 1148 (5), 1250(10), 1310 (15), 1370 (25), 1414 (8), 1445 (40), 1623 (55), 2851 (30), 2905 (75 ш), 2930 (10р), 2956 (85ш).

Диметилдиизокротилсилан $(CH_3)_2Si[CH = C(CH_3)_2]_2$ (V)

Δν: 169 (5фон), 224 (15ш), 284 (15ш), 306, 352 (15), 448 (6), 465 (12), 629 (2), 650 (20), 683 (15), 695 (5 ш), 830 (5), 849 (5), 1064 (15), 1120(2), 1149 (4), 1251 (6), 1310 (20), 1372 (35), 1414 (3), 1444 (55), 1623 (70), 2856 (35), 2899 (20), 2908 (75ш), 2927 (20), 2959 (25 дв).

β-Метилвинилтриметилсилан $CH_3CH = CHSi(CH_3)_3$ (VI)

Δν: 144 (10), 208 (40), 228 (30), 307 (25ш), 336 (25), 390 (50), 508 (3) 615 (115), 684 (30), 705 (25ш), 768 (7), 835 (12ш), 1038 (5), 1110 (5), 1258 (15), 1315 (50), 1374 (15), 1415 (10), 1446 (25), 1621 (60), 2853 (20), 2898 (100), 2921 (50), 2967 (85 ш).

α-Метилвинилтриметилсилан $CH_2 = C(CH_3)Si(CH_3)_3$ (VII)

Δν: 148 (20ш), 214 (30ш), 242 (25), 290 (15), 370 (10), 570 (85), 652 (25), 690 (25), 757 (2), 835 (8), 938 (15),(1222) 1258 (10),1372 (8), 1415 (50), 1444 (5), 1605 (55), 2856 (5), 2900 (80), 2965 (95), 3050 (15).

Изобутенилтриметилсилан $CH_2 = C(CH_3)CH_2Si(CH_3)_3$ (VIII)

Δν: 165 (40ш), 235 (30), 267 (10), 391 (5), 423 (15), 490 (30 р), 597 (150), 658 (15), 690 (20), 716 (5), 769 (2), 828 (18), 871 (15), 974 (2), 998 (5), 1126 (25), 1160 (25), 1260 (5ш), 1282 (7), 1315 (2), 1396 (15), 1410 (25), 1440 (5), 1638 (70), 2900 (100), 2912 (30), 2968 (80ш), 2983 (20), 3080 (20).

1,2-Бис(триметилсилил)этилен $(CH_3)_3SiCH = CHSi(CH_3)_3$ (IX)

Δν: 183 (35ш), 228 (15ш), 325 (25), 610 (300), (83 (10), 698 (50), 789 (5), 842 (10), 882 (2), 1248(15), 1258 (15), 1295 (40р), 1387 (2), 1412 (20ш), 1551—1571 (20 оч. ш.), 2900 (150), 2928 (25), 2961 (150).

В спектрах соединений (I—III, содержащих группу $CH_2=CHCH_2CH_2$— у Si наблюдается совокупность устойчивых частот 913, 1112, 1280, 1298, 1640, 3000,3080 $^{-1}$, вероятно относящихся к колебаниям в конечных группах $CH = CH_2$. В изокротилсиланах (IV — V) присутствуют характеристические линии — 1064, 1310, 1370 и 1623 см$^{-1}$. Интенсивность этих линий возрастает с числом изокротильных групп. Следует отметить факт повы-

шения частоты двойной связи с 1594 см$^{-1}$ в винилсиланах до 1623 см$^{-1}$ в изокротилсиланах. Близкое значение частоты $C=C$ наблюдается и в соединении (VI) (1621 см$^{-1}$). Таким образом, перемещение кратной связи на второе место от конца в цепочке вызывает повышение ее характеристической частоты на 30 см$^{-1}$, что обычно наблюдается и в алкенах. В соединениях (VII) и (VIII) к первому (от кремния) атому углерода связи $C=C$ присоединена группа CH_3, которая сразу же вызывает повышение частоты $C=C$ до 1605 и 1638 см$^{-1}$ соответственно, против обычных значений 1594 и 1630 см$^{-1}$. α-Положение группы $=CH_2$ также хорошо характеризуется положением антисимметричной частоты $C-H$ в этой группе (3050 см$^{-1}$); в β-, γ- и δ-положениях она всегда выше и равна 3080 см$^{-1}$. В соединении (IX) наблюдается расширение частот двойной связи на 20 см$^{-1}$, что, возможно, объясняется цис-транс-изомерией и шириной данных линий.

ВЫВОДЫ

1. Установлено наличие параллелизма между скоростями присоединения родана и интенсивностью линий спектров к. р. с. для большого числа алкенилсиланов различной структуры.

2. Показано, что аллилсиланы и алкенилсиланы с третичной двойной связью характеризуются особенно высокой активностью двойных связей к реакциям присоединения, а также высокой интенсивностью линий спектров к. р. с., ИК-полос поглощения и наличием экзальтации молекулярной рефракции. Высказано предположение, что указанные особенности этих классов алкенилсиланов обусловлены $\sigma-\pi$-сопряжением.

3. Показано, что альтернирование в величинах интенсивности линий двойной связи в спектрах к. р. с. и в полосах поглощения ИК-спектров распространяется до δ,ε-положения связей, а альтернирование скоростей присоединения родана до γ-положения связей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние теории химического строения в органической химии, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 65—79.
2. А. Д. Петров и В. Ф Миронов, ДАН **75**, №5, 707 (1950).
3. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, ДАН **80**, № 5, 761 (1951).
4. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, № 6,1128.
5. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, № 4, 635.
6. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Усп. хим. **22**, № 4, 377 (1953).
7. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, ДАН **93**, № 6, 1049 (1953).
8. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, ДАН **93**, № 3, 499 (1953).
9. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. В. Коршак, В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, ДАН **99**, № 5, 785 (1954).
10. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 6, 1123.
11. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, № 1,182.
12. Perklev Torsten, Svensk kem. tidskr, 65, № 10, 216 (1953), РЖХим № 11, 28813 (1954).
13. А. А. Бугоркова, Л. Н. Петрова и В. М. Родионов, ЖОХ **23**, 1808 (1953).
14. H. Fajans, Chem. Eng. News **27**, 900 (1949).
15. П. А. Бажулин, Ю. П. Егоров и В. Ф. Миронов, ДАН **92**, 515 (1953).
16. E. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2455 (1946).
17. Ю. П. Егоров и П. А. Бажулин, ДАН **88**, 647 (1953).
18. А. Ф. Платэ, И. А. Момма и Ю. П. Егоров, ДАН **97**, 847 (1954).
19. М. М. Сущинский, Труды ФИАН 5, 185 (1950).
20. J. B. Willis. Australiam J. Sci. Res., ser. A., 4, № 2, 172 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

М. Г. ГОНИКБЕРГ и В. Е. НИКИТЕНКОВ

ГОМОГЕННОЕ ДЕСТРУКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

Термический распад изопропилбензола исследовался рядом авторов. В работе Добрянского, Канэпа и Кацмана [1] приведены данные о пиролизе изопропилбензола при 650°. При этом было получено 88,7% жидких продуктов и 9,1% газа. В жидких продуктах найдено бензола 6%, толуола 0,5% и стирола 44%. В газообразных продуктах найдено H_2 28,8%, углеводородов: C_3 3,4% C_2 6,8%, C_nH_{2n+2} 60,0%; количество метана и водорода было примерно одинаковым. В другой работе [2] был исследован термический распад изопропилбензола при 586° и давлении 400 мм за 10 мин. Анализ газообразных продуктов реакции показал наличие в них ~27% H_2, ~60% метана и ~13% этана. В 1952 г. изучался термический крекинг изопропилбензола в проточной установке при 700° и времени пребывания в зоне нагревания 0,011 сек. [3]. Общее превращение изопропилбензола при этом составляло (в мол. %) 2,1, в том числе в α-метилстирол — 1,3, в стирол — 0,4, в ксилолы — 0,1, в толуол — 0,1 и в бензол — 0,21. В газообразных продуктах было найдено (в мол. %): водорода — 1,6, метана — 0,8, этилена — 0,1 и пропилена — 0,1. Лей и Шварц [4] изучали пиролиз изопропилбензола при 639—728° в проточной системе при времени контакта 0,41—0,46 сек. в присутствии большого избытка толуола. Ими было установлено, что первичным актом термического распада изопропилбензола является реакция

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5\dot{C}HCH_3 + \dot{C}H_3.$$

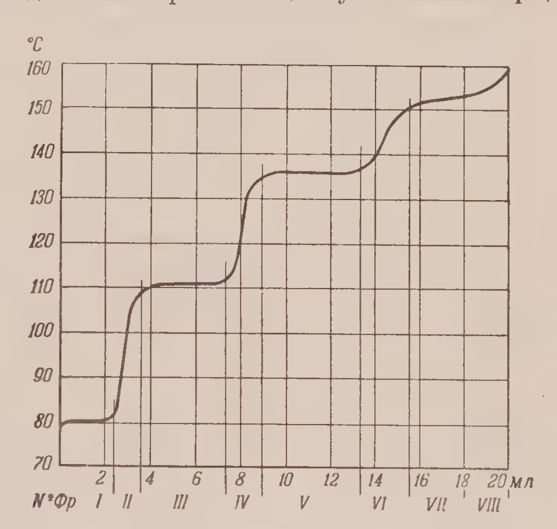
В 1953 г. было исследовано [5] термическое превращение изопропилбензола в проточной системе при 479, 501 и 528° (при объемных скоростях соответственно 1,00; 1,35 и 1,46 час$^{-1}$) под давлением 816 атм. Суммарное превращение изопропилбензола при указанных условиях составляло соответственно 22,6, 45,8 и 76,0%. В жидких продуктах реакции было найдено значительное количество н. пропилбензола, уменьшающееся с повышением температуры (55,9 мол.% от прореагировавшего изопропилбензола при 479°, 17,8 мол.% при 528°). При 479° бензола в продуктах реакции не было обнаружено; выход толуола (на прореагировавший изопропилбензол) в мол.% составлял 5,1, этилбензола 15,4; при 528° выход бензола (в мол. %) составлял 5,1, толуола — 26,5 и этилбензола — 22,8. В составе газообразных продуктов реакции при 479° было найдено (в мол. %) водорода — 10,4, метана — 70,0; этана — 9,2, пропилена — 5,4, пропана — 5,4 и бутанов 1,3. При повышении температуры до 528° содержание газов (в мол.%) составляло: водорода — 0,6, метана — 77,8, этана — 15,0, пропилена — 0,5, пропана — 5,0, бутанов — 1,0. Приведенные выше данные показывают, что при термическом распаде изопропилбензола образуется смесь большого числа углеводородов; наряду с термическим распадом изопропилбензола происходит дегидрирование его и продуктов его распада (в стирол и α-метилстирол), а также образование н. пропилбензола. В продуктах реакции содержится много метана и мало пропана и бензола.

Проведение термического крекинга алкилбензолов в присутствии во-

дорода (гомогенное деструктивное гидрирование) существенно влияет на скорость и направление процессов распада, приводя к образованию главным образом бензола. Некоторые данные о гомогенном деструктивном гидрировании алкилбензолов (толуола, этилбензола, н. пропилбензола и н. бутилбензола) приведены в обзорной статье Немцова [6]. Автор считает, что этот процесс представляет собой бимолекулярную реакцию между алкилбензолом и водородом. В этой работе показано, что металлическая насадка не влияет на скорость реакции. В случае реакции с этилбензолом найдено увеличение выхода бензола и уменьшение выхода толуола с повышением давления водорода. В нашей работе [7] было исследовано гомогенное деструктивное гидрирование толуола при 455—490° и давлениях водорода до 1350 атм. На основании полученных данных развито представление о цепном механизме этого процесса. В настоящей работе излагаются результаты исследования гомогенного деструктивного гидрирования изопропилбензола при высоких давлениях водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось в качающемся автоклаве из нержавеющей стали емкостью (вместе с манометром) ~105 мл с гидравлическим затвором. В реактор загружали изопропилбензол и закрывали его затвором, после чего повышали в реакторе давление при помощи мультипликатора, питаемого от баллона. Изопропилбензол был предварительно перегнан на ректификационной колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок и характеризовался следующими константами: т. кип. 152,2—152,4° (760 мм); n_D^{20} 1,4915. По литературным данным [8]: т. кип. 152,39° (760 мм); n_D^{20} 1,4915. В реактор загружали постоянное количество изопропилбензола (30 г). Начальное давление водорода в различных опытах составляло от 50 до 300 атм. Затем реактор нагревали до требуемой температуры. Температура измерялась термопарой, помещенной в длинный футляр внутри реактора и пропущенной через гидравлический затвор. Температура поддерживалась постоянной в пределах ±2°. Реактор выдерживали при температуре опыта заданное время, затем его охлаждали. Рабочее давление в различных опытах составляло 170—680 атм. По окончании опыта давление медленно снижали до атмосферного; жидкие продукты разгоняли на ректификационной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок. При разгонке выделяли фракции, содержащие бензол, толуол, этилбензол и изопропилбензол. Содержание этих углеводородов устанавливалось по кривой разгонки и коэффициентам преломления. Типичная кривая разгонки жидких продуктов при начальном давлении водорода 50 атм. приведена на фиг. 1. На этой кривой отчетливо видны четыре горизонтальные площадки, соответствующие бензолу, толуолу, этилбензолу и изопропилбензолу. В выделенных фракциях определялось содержание непредельных углеводородов бромометрическим методом; оно оказалось весьма незначительным. Так, при рабочем давлении 190—210 атм. бромные



Фиг. 1. Кривая разгонки жидких продуктов опыта № 19 (475°. P_{H_2} нач. 50 атм., 5 час.).

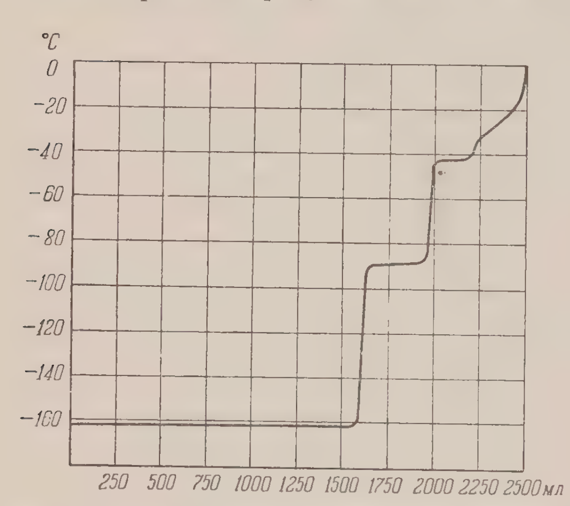
числа фракций, кипящих ниже 137°, равны всего 0,1—0,5; во фракциях с т. кип. 137—159°—1,2—3,1. При наиболее высоких рабочих давлениях (680 атм.) в этих фракциях вовсе не содержится непредельных углеводородов; поэтому при расчете содержания бензола, толуола, этилбензола и изопропилбензола наличие непредельных углеводородов нами не учитывалось. При разгонке выделялись следующие фракции:

Фр. I,	т. кип.	до 81°	Фр. V,	т. кип.	135—137°
Фр. II,	т. кип.	81—110°	Фр. VI,	т. кип.	137—151°
Фр. III,	т. кип.	110—111°	Фр. VII,	т. кип.	151—153°
Фр. IV	т. кип.	111—135°	Фр. VIII,	т. кип.	153—156°

(в некоторых случаях до 159°).

Остатки исследовались отдельно.

Газообразные продукты вначале исследовались на содержание водорода и непредельных углеводородов по Гемпелю, разгонялись на ректификационной колонке типа Подбильняк, после чего выделенные метановые, этановые и пропановые фракции снова исследовались по Гемпелю. Кривые разгонки углеводородных газообразных продуктов опытов при начальных давлениях водорода 50 и 300 атм. изображены на фиг. 2 и 3.



Фиг. 2. Кривая разгонки газообразных продуктов опыта № 42 (475°, P_{H_2} нач. 50 атм., 3 часа)

Расчет содержания насыщенных газообразных углеводородов в продуктах реакции проводился по кривым разгонки. К концу разгонки температура в колонке начинала подниматься (до — 10 — 0°), что было обусловлено исчерпыванием разгоняемого газа. Площадок на кривой разгонки, соответствующих н. бутану или изобутану, не наблюдалось. Поэтому мы считали фракцию, кипящую выше —65,3°, пропаном. Во фракции, содержащей этан, присутствовали небольшие количества этилена; в пропановой фракции ненасыщенных углеводородов обнаружено не было.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

а) **Влияние давления водорода на содержание непредельных углеводородов в продуктах реакции.** О влиянии давления на содержание непредельных углеводородов во фракциях, кипящих до 156—159°, было

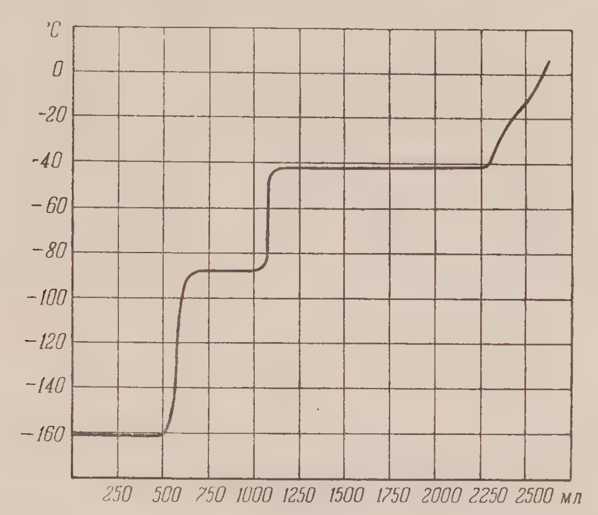
Таблица 1

Бромные числа остатков (т. кип. >156°)

№ опыта	Рабочее давление в атм.	Продолжительность опыта в час.	Бромные числа	№ опыта	Рабочее давление в атм.	Продолжительность опыта в час.	Бромные числа
25	170—190	3	19,32; 19,04	13	490	2	1,63
19	190—210	5	12,51; 12,51	7	490—480	5	1,38
14	390	5	2,52; 2,51	4	660—650	5	0; 0

сказано выше. Бромные числа высококипящих продуктов (остатков) приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, бромные числа высококипящих продуктов, равные 19,0—19,3 при рабочем давлении 170—190 атм., уменьшаются до нуля при рабочем давлении 660—650 атм.



Фиг. 3. Кривая разгонки газообразных продуктов опыта № 41 (475°, P_{H_2} нач. 300 атм., 3 часа)

Таблица 2

Влияние продолжительности опытов на выходы продуктов реакции при 475° и рабочем давлении 280—300 атм

№ опыта	Время в час.	Выход жидких продуктов (в вес. % к загрузке) * — всего	в том числе: бензол	толуол	этилбензол	изопропилбензол	фракция с т. кип. >156°
12	3	84,5	22,0	7,8	14,7	26,4	10,8
38	3	85,5	19,7	6,5	14,1	29,9	12,9
8	4	85,4	22,6	10,6	17,3	18,4	13,2
15	6	81,7	23,7	11,4	15,8	15,7	12,6

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

Таблица 3

Влияние продолжительности опытов на выходы продуктов реакции при 475° и рабочем давлении 460—490 атм

№ опыта	Время в час.	Выход жидких продуктов (в вес. % к загрузке) * — всего	в том числе: бензол	толуол	этилбензол	изопропилбензол	фракция с т. кип. >156°
13	2	75,8	39,4	4,6	8,7	14,4	6,2
10	4	70,5	44,9	4,6	9,2	0	9,2
7	5	70,5	46,7	4,4	6,4	0	10,3

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

Таблица 4

Влияние продолжительности опытов на выходы продуктов реакции при 475° и рабочем давлении 640—680 атм.

№ опыта	Время в час.	Выход жидких продуктов (в вес. % к загрузке) *: всего	в том числе: бензол	толуол	этилбензол	изопропилбензол	фракция с т. кип. >156°
33	2	75,3	41,3	2,2	5,0	17,9	5,3
34		75,2	43,4	2,8	5,2	13,6	7,2
35	3	67,6	46,3	1,7	1,8	10,1	5,3
36		71,8	47,9	1,8	2,8	10,3	6,2
41		69,1	49,0	2,2	4,6	5,2	5,5
27	4	66,3	50,9	2,8	1,8	0	8,6
4	5	68,5	55,9	0	0	0	9,8
28		66,0	53,3	0	0	0	10,6

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

Таблица 5

Гомогенное деструктивное гидрирование изопропилбензола при 475° (за 3 часа)

№ опыта	Рабочее давление в атм.	Выход жидких продуктов (в вес. % к загрузке) *: всего	в том числе: бензол	толуол	этилбензол	изопропилбензол	фракция с т. кип. >156°
25	170—190	90,1	8,1	11,3	19,0	31,2	18,7
12	290—300	84,5	22,0	7,8	14,7	26,4	10,8
38		85,5	19,7	6,5	14,1	29,9	12,9
17	370—400	78,2	35,9	4,0	10,5	20,7	4,3
37		76,5	36,0	4,5	9,7	19,6	4,8
35	650—680	67,6	46,3	1,7	1,8	10,1	5,3
36		71,8	47,9	1,8	2,8	10,3	6,2
41		69,1	49,0	2,2	4,6	5,2	5,5

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

Таблица 6

Гомогенное деструктивное гидрирование изопропилбензола при 475° (за 4 часа)

№ опыта	Рабочее давление в атм.	Выход жидких продуктов (в вес. % к загрузке) *: всего	в том числе: бензол	толуол	этилбензол	изопропилбензол	фракция с т. кип. >156°
8	290—280	85,4	22,6	10,6	17,3	18,4	13,2
10	480—460	70,5	44,9	4,6	9,2	0	9,9
27	660	66,3	50,9	2,8	1,8	0	8,6

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

Таблица 7

Гомогенное деструктивное гидрирование изопропилбензола при 475° (за 5 час.)

№ опыта	Рабочее давление т атм.	Выход жидких продуктов (в вес. % к загрузке) *					
		всего \ в том числе	бензол	толуол	этилбензол	изопропилбензол	фракция с т. кип. >156°
19	190—210	81,6	9,2	15,6	19,5	14,7	19,5
14	390	75,4	37,4	4,2	10,1	12,2	7,1
7	480—490	70,5	46,7	4,4	6,4	0	10,3
4	640—660	68,5	55,9	0	0	0	9,8
28		66,0	53,3	0	0	0	10,6

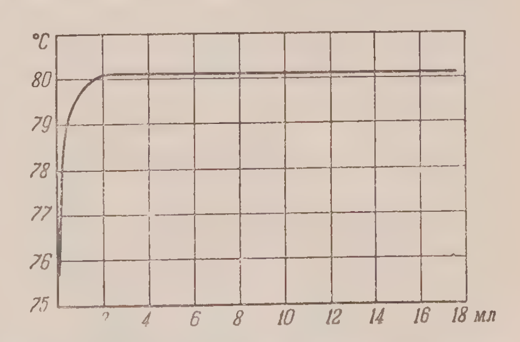
* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

б) **Влияние продолжительности опытов на скорость и направление процесса.** В табл. 2—4 приведены данные о влиянии продолжительности опытов при 475° на состав жидких продуктов реакции для серий опытов, проведенных при постоянном рабочем давлении.

Из табл. 2—4 следует, что с увеличением продолжительности опытов при всех изученных давлениях возрастает выход бензола. При рабочем давлении в 280 — 300 атм. с увеличением продолжительности опытов с 3 до 6 час. увеличивается также выход толуола. При рабочем давлении в 460—490 атм. выходы бензола выше, а толуола и этилбензола ниже, чем при рабочем давлении в 280—300 атм.; выход бензола здесь также растет с увеличением продолжительности опыта, а выходы толуола и этилбензола изменяются мало. При рабочем давлении в 640—680 атм. выходы толуола и этилбензола весьма незначительны. Из данных табл. 2—4 далее можно сделать заключение о сходимости между параллельными опытами; в среднем расхождения в выходах углеводородов составляют ~2% (от загрузки).

в) **Влияние давления водорода на состав жидких продуктов реакции.** В табл. 5—7 приведены данные о влиянии давления водорода на состав жидких продуктов реакции при 475° и различной продолжительности опытов (3, 4 и 5 час.).

Из табл. 5—7 следует, что при одинаковой продолжительности опытов с увеличением давления водорода уменьшаются выходы толуола и этилбензола и увеличиваются выход бензола и количество прореагировавшего изопропилбензола. Так, в течение 3 час. с увеличением давления от 170—190 до 650—680 атм. выход толуола и этилбензола уменьшился в 6 раз; выход же бензола увеличился в 6 раз. Столь же наглядно видно влияние давления при продолжительности опыта 5 час. Увеличение давления со 190—210 до 640—660 атм. привело к тому, что выходы толуола и этилбензола уменьшились соответственно с 15,6 и 19,5% до нуля, выход же бензола увеличился почти в 6 раз. Кривая разгонки опыта № 4 показана на фиг. 4. Сопоставление этой кривой с кривой разгонки жидкого продукта при



Фиг. 4. Кривая разгонки жидких продуктов опыта № 4 (475°, P_{H_2} нач. 300 атм., 5 час.)

той же температуре и одинаковой продолжительности опыта с рабочим давлением в 190—120 атм. (опыт № 19, фиг. 1) ярко иллюстрирует влияние давления на направление процесса гомогенного деструктивного гидрирования изопропилбензола.

Как видно из приведенных таблиц, максимальный выход бензола составил 55,9 вес.% от загруженного изопропилбензола; максимальный теоретический выход бензола равен 65 вес.%. Нами были также проведены опыты при 475° и продолжительности 3 и 5 час. в отсутствие водорода. В этих опытах вовсе не был получен бензол; выходы же толуола и этилбензола оказались несколько более низкими (за 3 часа соответственно 6,0 и 12,8%; за 5 час.—10,5 и 16,8%), чем при начальном давлении водорода, равном 50 атм. (опыты № 25 и 19). Отсюда напрашивается вывод, что введение в сферу реакции водорода не только весьма значительно ускоряет образование бензола, но и в известной, хотя и гораздо меньшей, степени ускоряет образование этилбензола и толуола.

В табл. 8 приведены данные о влиянии давления водорода на состав жидких продуктов реакции при 452° и продолжительности опытов 5 час.

Таблица 8

Гомогенное деструктивное гидрирование изопропилбензола при 452° (за 5 час.)

№ опыта	Рабочее давление в атм.	Выход жидких продуктов (в вес. % к загрузке) *					
		всего \ в том числе	бензол	толуол	этилбензол	изопропилбензол	фракция с т. кип. >156°
2	300—280	91,8	18,9	4,3	8,3	52,4	6,7
3	620—560	73,6	33,9	2,4	4,7	19,6	8,7

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

Из табл. 8 видно, что при 452° увеличение давления с 300—280 до 620—560 атм. привело к уменьшению выходов толуола и этилбензола соответственно в 1,7 и 1,8 раза при одновременном увеличении выхода бензола в 1,8 раза; количество прореагировавшего изопропилбензола увеличилось в 1,7 раза.

г) Влияние давления водорода на состав газообразных продуктов реакции. Результаты исследования газообразных продуктов реакции приведены в табл. 9. Кривые разгонки газообразных продуктов опытов

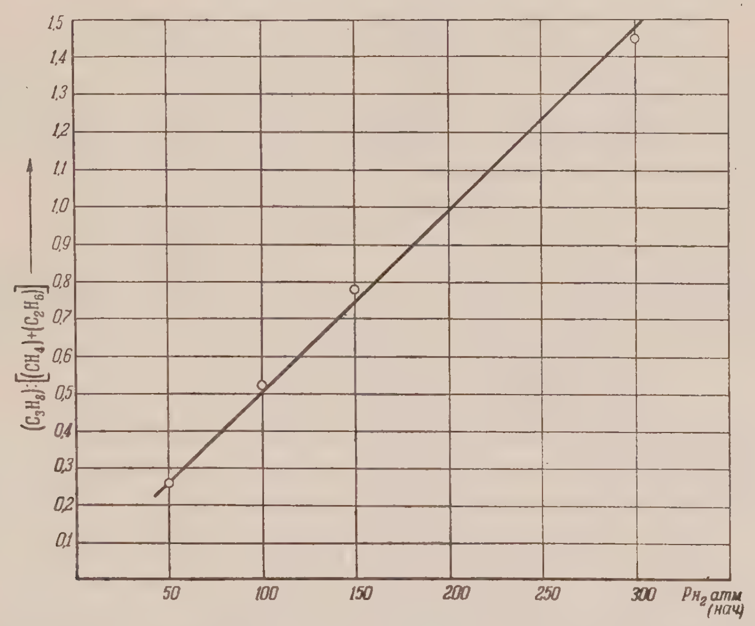
Таблица 9

Анализ газообразных продуктов реакции (за 3 часа)

№ опыта	Давление в атм.		Содержание всех газов, включая H_2 в %					Содержание газов без H_2 в %			
	H_2 начальное	рабочее	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4
42	50	190—210	29,4	45,5	10,1	14,6	0,38	64,5	14,2	20,8	0,53
38	100	300—290	44,8	29,6	6,3	18,9	0,36	53,7	11,5	34,15	0,65
37	150	400—370	48,4	17,1	11,7	22,5	0,30	33,2	22,6	43,6	0,60
41	300	680—650	62,2	8,0	7,4	22,3	0,05	21,2	19,6	59,1	0,14

№ 41 и 42 изображены на фиг. 2 и 3. Из данных табл. 9 и рассмотрения кривых разгонки видно значительное увеличение содержания в газе пропана с увеличением давления водорода при одновременном уменьшении содержания метана. Изменение соотношения содержания пропана к суммарному содержанию метана и этана с повышением давления показано на фиг. 5. Как видно из фиг. 5, это отношение возрастает приблизительно пропорционально начальному давлению водорода.

д) **Влияние температуры на состав жидких продуктов реакции.** В табл. 10 приведены данные о влиянии температуры на выходы жидких продуктов реакции при начальных давлениях водорода 100 и 300 атм. Из табл. 10 следует, что при рабочих давлениях 280—300 атм. (начальное давление H_2—100 атм.) уменьшение температуры с 475 до 452° приводит к уменьшению выхода толуола в среднем в 2,5 раза и этилбензола в 2 раза. Выход



Фиг. 5. Влияние начального давления водорода на отношение $(C_3H_8):[(CH_4)+(C_2H_6)]$ при 475° (3 часа)

Таблица 10

Влияние температуры на выходы жидких продуктов реакции

№ опыта	Время в час.	Температура в °C	Рабочее давление в атм.	Выход жидких продуктов (в вес. % к загрузке) * всего	в том числе: бензол	толуол	этилбензол	изопропилбензол	фракция с т. кип. >156°
2	5	452	300—280	91,8	18,9	4,3	8,3	52,4	6,7
8	4	475	290—280	85,4	22,6	10,6	17,3	18,4	13,2
15	6	475	300	81,7	23,7	11,4	15,8	15,7	12,6
3	5	452	620	73,6	33,9	2,4	4,7	19,6	8,7
4	5	475		{ 68,5	55,9	0	0	0	9,8
28	5	475	640—660	{ 66,0	53,3	0	0	0	10,6

* С учетом 2 г потерь при разгрузке реактора.

бензола уменьшился незначительно (на 4—5%). Доля прореагировавшего изопропилбензола уменьшается с 83,0 до 47,6%, что свидетельствует о высоком температурном коэффициенте реакции.

с) Исследование высококипящих продуктов реакции. Поскольку можно было ожидать, что в условиях наших опытов происходит образование н.пропилбензола [5], мы попытались выделить н.пропилбензол из высококипящих продуктов реакции (остатков) с т. кип. >156°. При ректификации этих остатков был выделен н.пропилбензол с т. кип. 158,7—159,2° (760); n_D^{20} 1,4920 (по литературным данным: т. кип. 159,22°; n_D^{20} 1,4920). Пропилбензол был ацетилирован по методу, описанному в работе [9]; семикарбазон, полученный из пропилацетофенона, плавился при 181,0—181,5° (по литературным данным т. пл. 181,0—181,5° [5]). Результаты анализа семикарбазона:

Найдено %: N 19,32
$C_{12}H_{17}N_3O$. Вычислено %: N 19,18

Из высококипящих остатков, полученных в опытах с начальным давлением водорода 300 атм., был выделен дифенил с т. пл. 69,5—70° (по литературным данным 70,0°). Смешанная проба с чистым дифенилом не снижала температуры плавления.

Найдено %: C 93,29; 93,44; H 6,45; 6,59
$C_{12}H_{10}O$. Вычислено %: C 93,46 H 6,54

Из высококипящих остатков, полученных в опытах с начальным давлением водорода 50 атм., был выделен нафталин с т. пл. 79,5—80°.

Найдено %: C 93,87; 93.74; H 6,29; 6,31
$C_{10}H_8$. Вычислено %: C 93,71 H 6,29

При разгонке этих остатков была выделена также фракция с т. кип. 277—280° (760 мм); n_D^{20} 1,5928. Эта фракция, повидимому, представляет собой дитолил [7].

Найдено %: C 92,35; 92,41; H 7,59; 7,56
$C_{14}H_{14}$. Вычислено %: C 92,26; H 7,74

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты исследования могут быть сформулированы следующим образом: а) как и следовало ожидать, повышение давления водорода при гомогенном деструктивном гидрировании изопропилбензола уменьшает содержание непредельных углеводородов в продуктах реакции; б) повышение давления водорода приводит к увеличению скорости суммарного превращения изопропилбензола; в) повышение давления водорода приводит к увеличению выхода бензола и к уменьшению выходов толуола и этилбензола; в газообразных продуктах реакции резко увеличивается содержание пропана и уменьшается содержание метана; г) повышение температуры значительно ускоряет изученный процесс; д) в жидких продуктах реакции, наряду с бензолом, толуолом и этилбензолом, установлено наличие н. пропилбензола, дифенила и нафталина (при низких давлениях водорода).

Влияние давления водорода на скорость и направление гомогенного деструктивного гидрирования изопропилбензола может быть качественно объяснено на основе рассмотрения общей цепной схемы механизма изученной реакции, хотя полученных данных, конечно, недостаточно для установления многих деталей этой схемы.

Первичным актом процесса является распад изопропилбензола [4]:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5\dot{C}HCH_3 + \dot{C}H_3. \quad (1)$$

Образующиеся радикалы взаимодействуют с молекулярным водородом:

$$C_6H_5\dot{C}HCH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3 + \dot{H} \quad (2)$$

$$\dot{C}H_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + \dot{H}. \quad (3)$$

Атомарный водород вступает затем в реакцию с изопропилбензолом и этилбензолом:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 + \dot{H} \rightarrow C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2 + H_2 \quad (4)$$

$$\text{и (или) } C_6H_5CH\begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix} + H_2;$$

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 + \dot{H} \rightarrow \dot{C}_6H_5 + C_3H_8 \quad (5')$$

$$\text{и (или) } C_6H_6 + \dot{C}_3H_7; \quad (5'')$$

$$\dot{C}_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + \dot{H} \quad (6); \qquad \dot{C}_3H_7 + H_2 \rightarrow C_3H_8 + \dot{H}. \quad (7)$$

$$C_6H_5C_2H_5 + \dot{H} \rightarrow C_6H_5\dot{C}HCH_3 + H_2 \quad (8)$$

$$\text{и (или) } C_6H_5CH_2\dot{C}H_2 + H_2;$$

$$C_6H_5C_2H_5 + \dot{H} \rightarrow \dot{C}_6H_5 + C_2H_6 \quad (9')$$

$$\text{и (или) } C_6H_6 + \dot{C}_2H_5. \quad (9'')$$

$$\dot{C}_2H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + \dot{H}. \quad (10)$$

Реакции (4) и (8) подавляются с увеличением давления водорода. Образующийся этилбензол не только взаимодействует с водородом по реакции (9), но и распадается с образованием толуола:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3. \quad (11)$$

$$C_6H_5\dot{C}H_2 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + \dot{H}. \quad (12)$$

Гомогенное деструктивное гидрирование толуола рассмотрено нами в работе [7].

Приведенные выше уравнения характеризуют по существу лишь участие водорода в рассматриваемом процессе. Полная схема цепного механизма реакции включает также взаимодействие всех образующихся радикалов между собой (реакции рекомбинации) и с молекулами всех веществ, находящихся в сфере реакции. Рассмотрение написанных уравнений показывает, что повышение давления водорода приводит к увеличению концентрации атомарного водорода; таким образом ускоряется взаимодействие последнего с молекулами изопропилбензола (а также этилбензола и толуола), приводящее к увеличению выхода бензола и ускорению суммарного превращения изопропилбензола. По той же причине увеличивается и выход пропана.

Выше мы отметили, что в наших опытах при низком начальном давлении водорода наблюдалось некоторое увеличение выхода этилбензола и толуола по сравнению с опытами в отсутствие водорода. Возможно, что это объясняется протеканием следующих реакций [10]:

$$C_6H_5C_2H_5 + \dot{H} \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + CH_4 \quad (13')$$

$$\text{или } C_6H_5CH_3 + \dot{C}H_3 \quad (13'')$$

и соответственно

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 + \dot{H} \rightarrow C_6H_5\dot{C}_2H_4 + CH_4 \quad (14')$$

$$\text{или } C_6H_5C_2H_5 + \dot{C}H_3 \quad (14'')$$

Однако этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование гомогенного деструктивного гидрирования изопропилбензола при высоких давлениях водорода.

2. Показано, что повышение давления водорода ускоряет суммарное превращение изопропилбензола, значительно увеличивает выход бензола и уменьшает выходы толуола и этилбензола, а также приводит к увеличению содержания пропана в газообразных продуктах реакции.

3. Предложено объяснение полученных данных о влиянии давления водорода на скорость и направление гомогенного деструктивного гидрирования изопропилбензола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Добрянский, Э. К. Канэп и С. В. Кацман, Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, **3**, 1 (1936).
2. W. Jost, L. Müffling, Z. Elektrochem. **47**, 766 (1941).
3. R. C. Archibald, N. C. May, B. S. Greensfelder, Ind. Eng. Chem. **44**, 1811 (1952).
4. C. H. Leigh, M. Szwarc, J. Chem. Phys. **20**, 844 (1952).
5. V. N. Ipatieff, B. Kvetinskas, E. E. Meisinger, H. Pines, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3323 (1953).
6. М. С. Немцов, Усп. хим. **7**, 1617 (1938).
7. М. Г. Гоникберг и В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, № 5, 936.
8. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, 1953.
9. H. Pines, A. Weizmann, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3859 (1948).
10. M. Szwarc, J. Chem. Phys. **17**, 431 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

А. П. МЕЩЕРЯКОВ, Е. И. ЭРЗЮТОВА и А. Д. ПЕТРОВ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ α- И β-ОЛЕФИНОВ ТРЕТИЧНЫМИ ГАЛОИДАЛКИЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

Реакция каталитического алкилирования олефинов галоидалкилами была открыта в 1878 г. одновременно Эльтековым [1] и работавшей в лаборатории Бутлерова Лермонтовой [2]. Эта реакция только в последнее десятилетие получила свое развитие в работах как русских, так и зарубежных исследователей, которые использовали ее (а также реакцию совместной полимеризации 2-метилпропена и бутена-2) главным образом для синтеза 2,2,3-триметилбутана.

В настоящей работе мы поставили своей целью как дальнейшее изучение этой реакции, так и использование ее для получения алкилатов, содержащих изоолефиновые углеводороды с третичным и четвертичным углеродными атомами, состава C_8—C_{16}. Нами были изучены реакции алкилирования: бутена-2, 2-метилбутена, гексена-1 и октена-1 третичным хлористым бутилом, 2-хлор-2,3-диметилбутаном, 2-хлор-2,3,3-триметилбутаном и 4-хлор-4-пропилгептаном.

Исследование уже первой реакции алкилирования бутена-2 третичным хлористым бутилом показало, что, несмотря на низкую (комнатную) температуру при алкилировании, помимо реакции присоединения, отмеченной еще Львовым [3] и Кондаковым [4] и приводящей к 3,4,4-триметилпентену-2 (выход 26%) образуются еще, вследствие изомерных превращений, 2,3,3-триметилпентен-1 (26%) и 2,3,4-триметилпентен-2 (46%).

$$\mathrm{C-C=C-C+Cl-\underset{C}{\overset{C}{C}}-C \xrightarrow{ZnCl_2} C-\underset{Cl}{C}-\underset{C}{C}-\underset{C}{\overset{C}{C}}-C \xrightarrow{-HCl} C-C=\underset{C}{C}-\underset{C}{\overset{C}{C}}-C}$$

Образование первого из этих углеводородов может быть представлено реакциями присоединения и отщепления HCl, подчиняющимися правилам Марковникова [5], Вагнера [6], Зайцева [7] и сочетающимися с обменом хлора на метильную группу, отмечавшимися Вагнером [8], Фаворским [9], Брауном и Флетчером [10, 11]

$$\mathrm{C-\underset{C}{\overset{C}{C}}-\underset{C}{C}=C-C+HCl \rightarrow C-\underset{C}{\overset{C}{C}}-\underset{C}{\overset{Cl}{C}}-C-C \xrightarrow{\text{изомеризация}}}$$

$$\mathrm{\rightarrow C-\underset{C}{\overset{Cl}{C}}-\underset{C}{\overset{C}{C}}-C-C \xrightarrow{-HCl} C=\underset{C}{C}-\underset{C}{\overset{C}{C}}-C-C} \qquad \text{(схема 1)}$$

Эта же реакция также может быть представлена присоединением H^+ с последующими превращениями образующихся ионов [12].

```
        C                      C
        |   +                  |   +
C — C — C — C — C → C — C — C — C — C —→
        |   |                  |       |
        C   C                  C       C

             C                   C
             |   +               |
—→ C — C — C — C — C → C — C — C — C = C          (схема 2)
             |   |               |   |
             C   C               C   C
```

Но мы предпочитаем схему 1, которой и объясняем все изученные нами реакции. Образование 2,3,4-триметилпентена представляется так:

```
    C   C   Cl            C   Cl  C              Cl
    |   |   |             |   |   |              |                   —HCl
C — C — C — C — C —→ C — C — C — C — C —→ C — C — C — C — C —→
    |                     |   |                  |   |   |
    C                     C   C                  C   C   C

—→ C — C = C — C — C
       |   |   |
       C   C   C
```

В алкилате ноненов, полученных алкилированием третичным хлористым бутилом 2-метилбутена-2, наряду с основным продуктом 2,3,4,4-тетраметилпентеном-2, образовавшимся по реакции

```
                    C           Cl      C                       C
                    |           |       |       —HCl            |
C — C = C — C + Cl — C — C → C — C — C — C — C ——→ C — C = C — C — C,
    |               |           |   |   |           |   |   |
    C               C           C   C   C           C   C   C
```

был выделен также 2,3,3,4-тетраметилпентен-4. Образование последнего легко может быть представлено по первой из указанных схем, т. е. по реакции:

```
                C                   Cl  C
                |                   |   |      изомеризация
C — C = C — C — C + HCl → C — C — C — C — C ——————————→
    |   |   |                 |   |   |
    C   C   C                 C   C   C

           C   Cl                       C
           |   |      —HCl              |
—→ C — C — C — C — C ——→ C — C — C — C = C
       |   |   |              |   |   |
       C   C   C              C   C   C
```

Образование других изомерных форм и, в частности, 2,3,3,4,4-пентаметилгексена-1 по реакции 3 (см. другие реакции алкилирования, проведенные нами, результаты которых сведены в таблицу), могут быть представлены схемой (1), а именно:

```
                C   C                       Cl  C   C
                |   |                       |   |   |
C — C — C — C — C — C → C — C — C — C — C — C —→
    |   |   |   |                           |   |   |
    Cl  C   C   C                           C   C   C

        C   Cl  C                 C   C   Cl                      C   C
        |   |   |                 |   |   |      —HCl             |   |
—→ C — C — C — C — C — C → C — C — C — C — C — C ——→ C — C — C — C — C = C
        |   |   |                 |   |   |                       |   |   |
        C   C   C                 C   C   C                       C   C   C
```

Наконец интересно отметить, что в додеценовой фракции, образовавшейся при алкилировании октена-1 третичным хлористым бутилом, были идентифицированы: 2,2-диметилдецен-3, 2,2-диметилдецен-4 и 2,3-диметилдецен-3. Таким образом, здесь имела место частичная изомеризация и превращение углеводорода с четвертичным углеродом в углеводород с дву-

мя третичными углеродами. В то же время углеводород с четвертичным углеродом, у которого вместо метильных радикалов стояли пропильные— 4,4-дипропилдецен-5 (реакция 4, таблица), уже не претерпевал этого рода изомеризации. Попытка провести алкилирование третичным хлористым бутилом 2,3-диметилбутена-2 успехом не увенчалась. При этом образовался лишь 2-хлор-2,3-диметилбутан (за счет присоединения к тетраметилэтилену HCl, отщепляющегося от третичного хлористого бутила) наряду с небольшими количествами диизобутилена и триизобутилена. Понятно, что не удалось провести алкилирование тетраметилэтилена также и 2-хлор-2,3-диметилбутаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкилирование. Алкилирование проводилось в стеклянной аппаратуре, куда загружались эквивалентные количества олефина с галоидалкилом и $ZnCl_2$ (10% от веса взятого олефина). Реакционная смесь встряхивалась по 6—8 час. ежедневно в течение 10—12 дней при комнатной температуре. По окончании синтеза алкилат декантировался от $ZnCl_2$, промывался насыщенным раствором поташа, сушился $CaCl_2$ и разгонялся. При первой разгонке отделялись не вступившие в реакцию исходные олефины и галоидалкил, количество которых во всех синтезах составляло ~50%. Затем оставшаяся смесь полученных галоидалкилов и олефинов обрабатывалась раствором KOH при нагревании и несколько раз разгонялась на колонке в 18 теоретических тарелок. Было проведено около 30 опытов по алкилированию бутена-2 третичным хлористым бутилом и получено 500 г октеновой фракции с т. кип. 108—116° и выходом 35—39% от теорет. (считая на вошедшие в реакцию бутен-2 и третичный хлористый бутил).

Свойства фракций с т. кип. 108—116°; d_4^{20} 0,7367; n_D^{20} 1,4225

Найдено %: C 85,69; H 14,32
C_8H_{16}. Вычислено %: C 85,63; H 14,37

Озонирование. Через раствор 10 г октенов в 30 мл хлороформа пропускался озонированный кислород в течение 14 час. со скоростью 4 л/час (концентрация озона ~6%). Всего отдельными порциями было озонировано 50 г октенов. Озониды гидролизовались водой и 10%-ной перекисью водорода. Из продуктов озонирования были выделены: 1) ацетон, идентифицированный по: а) семикарбазону с т. пл. 183—184° и б) 2,4-динитрофенилгидразону с т. пл. 124,5°. Проба смешения плавилась при 124—125°. По литературным данным т. пл. 126° [13]; 2) метилизопропилкетон, идентифицированный по его семикарбазону с т. пл. 110—111,5°. По литературным данным т. пл. —113° [13]. Проба смешения плавилась при 110—111,5°; 3) пинаколин, идентифицированный по его семикарбазону с т. пл. 152—153°. По литературным данным т. пл. 157° [13]. Проба смешения плавилась при 153—154°; 4) 3,3-диметилпентанон-2, идентифицированный по семикарбазону с т. пл. 138—139°. По литературным данным т. пл.— 136—138° [14]. Для определения температуры плавления пробы смешения этот кетон был синтезирован из третичного амилмагнийхлорида и хлористого ацетила, причем температура плавления семикарбазона этого кетона оказалась 139—140°. Температура плавления смешанной пробы также 139—140°.

Анализ семикарбазона, выделенного из 3,3-диметилпентанона-2

Найдено %: N 23,76
$C_8H_{17}ON_3$. Вычислено %: N 24,5

Из кислых продуктов озонирования были выделены: муравьиная кислота (идентифицирована каломельным методом) и уксусная кислота (идентифицирована по серебряной соли)

Найдено %: Ag 64,11
$C_2H_3O_2Ag$. Вычислено %: Ag 64,63

Таблица

№ реакции	Третичные галоидалкилы	Олефины	Выделенные продукты алкилирования		
1	C—C(C)(Cl)—C(C)—C 2-Хлор, 2,3-диметилбутан	C—C=C—C Бутен-2	1) C—C=C(C)—C(C)(C)—C(C)—C 3, 4, 4, 5-Тетраметилгексен-2	2) C—C(C)=C(C)—C(C)(C)—C—C 2,3,4,4-Тетраметилгексен-2	3) C—C(C)—C(C)=C(C)—C(C)—C 2, 3, 4, 5-Тетраметилгексен-3
2	C—C(C)(Cl)—C(C)—C 2, Хлор-2,3-диметилбутан	C—C(C)=C—C 2-Метилбутен-2	C—C(C)=C(C)—C(C)(C)—C(C)—C 2, 3, 4, 4, 5-Пентаметилгексен-2	— —	— —
3	C—C(C)(Cl)—C(C)(C)—C 2-Хлор-2, 3, 3-триметилбутан	C—C=C—C Бутен-2	1) C—C=C(C)—C(C)(C)—C(C)(C)—C 3, 4, 4, 5-Пентаметилгексен-2	2) C=C(C)—C(C)(C)—C(C)(C)—C—C 2, 3, 3, 4,4-Пентаметилгексен-1	
4	C—C—C—C(C—C—C)(Cl)—C—C—C 4-Хлор-4-пропилгептан	C=C—C—C—C—C Гексен-1	C_3—C(C_3)(C_3)—C=C—C—C—C—C 4,4-Дипропилдецен-5	— —	

Найдено M 59 (титрованием)
$C_2H_4O_2$. Вычислено M 60

400 г октеновой фракции были прогидрированы в автоклаве над никелевым катализатором Бага. 100 г гидрюра анализировались методом комбинационного рассеяния света. 300 г гидрюра были подвергнуты деметилированию с последующими разгонкой и анализом по спектрам. Результаты этого анализа подтвердили выводы о строении октенов, сделанные на основании озонирования.

Ноненовая фракция, полученная при алкилировании 2-метилбутена-2 третичным хлористым бутилом, имела т. кип. 128—134°; d_4^{20} 0,7550; n_D^{20} 1,4293.

Найдено %: C 85,61; H 14,45
C_9H_{18}. Вычислено %: C 85,63; H 14,37

Озонирование ноненов проводилось в условиях, указанных выше. В кислой фракции была идентифицирована муравьиная кислота и в нейтральной — ацетон и пинаколин. Кроме того, в высшей фракции продуктов окисления с т. кип. 150—157° был идентифицирован (через семикарбазон с т. пл. 147—148°) 3,3,4-триметилпентанон-2. В литературе указывается его т. пл. 146,5—148,5° [15]. Для определения температуры плавления смешанной пробы был проведен встречный синтез 3,3,4-триметилпентанона гидрированием над Pd 2,3,3-триметилпентен-1-оном-4, полученным по методу Кондакова из тетраметилэтилена и хлористого ацетила в присутствии $ZnCl_2$. Семикарбазон синтезированного по этой реакции 3,3,4-триметилпентанона плавился при 148—149°

Найдено %: N 22,45
$C_9H_{19}ON_3$. Вычислено %: N 22.66

Проба смешения семикарбазонов кетонов, синтезированная нами и полученная при озонировании ноненов, плавилась при 147,5—149°.

При анализе продуктов озонирования додеценовой фракции, полученной алкилированием октена-1 третичным хлористым бутилом из нейтральной фракции, был выделен и идентифицирован методом, указанным выше, лишь один метилизопропилкетон. Дробным осаждением кислот в виде серебряных солей были выделены кислота состава C_7 (энантовая), кислота состава C_6 (повидимому, смесь капроновой и третично-бутилуксусной кислот) и кислота состава C_5 (триметилуксусная).

Найдено %: Ag 45,91
$C_7H_{13}O_2Ag$. Вычислено %: Ag 45,51
Найдено %: Ag 47,79
$C_6H_{11}O_2Ag$. Вычислено %: Ag 48,38

Найдено %: Ag 51,7
$C_5H_9O_2Ag$. Вычислено %: Ag 51,61

Для энантовой кислоты, кроме того, был получен амид с т. пл. 91,5—92,5°. В литературе указывается т. пл. 96° [16].

В следующих опытах по алкилированию (реакции 1—3, таблица), при анализе деценовой и ундеценовой фракций, мы встретились с задачей идентификации тех же кетонов (а также муравьиной и уксусной кислот), которые мы идентифицировали уже выше. Поэтому описание проведенного здесь эксперимента мы опускаем и ограничиваемся лишь приведенной в таблице констатацией результатов алкилирования, которые свидетельствуют о том, что в реакции первой было получено 2 изомерных углеводорода, во второй ни одного и в третьей один. Первый из изомерных деценов, полученных в реакции (1), 2,3,4,4-тетраметилгексен-2 является формой, образование которой можно было предвидеть по закономерностям первой схемы, т. е. последовательным присоединением и отщеплением HCl и обменом хлора на метил. Образование третьего децена, 2,3,4,5-тетраметилгексена-3, нельзя было предвидеть, но его получение в данном

случае легко объяснить по второй схеме как результат присоединения H^+ к 2,3,4,4-тетраметилгексену-2 с последующей изомеризацией третичной амильной группы во вторичную. Отсутствие изомерных форм в реакции 2, в изученных низкотемпературных условиях алкилирования, и наличие лишь одного изомерного углеводорода в реакции 3, повидимому, объясняется тем, что возможности изомеризации здесь снижены трудностями пространственного характера.

В заключение остановимся на гексадеценовой фракции, полученной алкилированием гексена-1 4-хлор-4-пропилгептаном (реакция 4, таблица): т. кип. 93—97° (2 мм); d_4^{20} 0,8137; n_D^{20} 1,4480. При озонировании этой фракции нейтральных продуктов не найдено. Среди кислых продуктов были выделены: жидкая кислота с т. кип. 175—180° и кристаллическая кислота. После отфильтрования последней была получена серебряная соль жидкой кислоты

Найдено %: Ag 51,41
$C_5H_9O_2Ag$. Вычислено %: Ag 51,61

Анализ кристаллической кислоты (трипропилуксусной)

Найдено M 183 (титрованием)
$C_{11}H_{21}O_2$. Вычислено M 186
Найдено %: Ag 36,00
$C_{11}H_{21}O_2Ag$. Вычислено %: Ag 36,82

Из кристаллической кислоты был получен ее амид. 0,35 г кислоты и 5 мл хлористого тионила нагревались с обратным холодильником 30 мин., после чего выливались в 15 мл охлажденного во льду концентрированного раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из разбавленного спирта. Температура плавления амида 58—59°. В литературе для амида трипропилуксусной кислоты указывается т. пл. 69—70° [17].

8,5 г 4,4-дипропилдецена-5 было прогидрировано в растворе пентана над никелем при температуре 180—200° и начальном давлении 80 атм., получен 4,4-дипропилдекан: т. кип. 119—121° (15 мм); d_4^{20} 0,7961; d_D^{20} 1,4398. В литературе указывается т. кип. 124—126° (16 мм); d_4^{20} 0,7879; n_D^{20} 1,4398 [18].

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции низкотемпературного алкилирования в присутствии хлористого цинка олефинов третичными галоидалкилами и выяснена зависимость между строением компонентов характером побочных реакций изомерных превращений, сопровождающих реакции присоединения хлоралканов к алкенам.

2. Установлено, что при алкилировании бутена-2 как третичным хлористым бутилом, так и 2-хлор-2,3-диметилбутаном, образуются изомерные октены и децены, предсказываемые теорией.

3. При алкилировании 2-метилбутена-2 третичным хлористым бутилом образуется лишь одна изомерная форма ожидаемого строения (2,3,3,4-тетраметилгептен-4), а при алкилировании 2-хлор-2,3-триметилбутаном также лишь одна изомерная форма (2,3,3,4,4-пентаметилгексен-1).

4. При алкилировании 2-метилбутена-2 2-хлор-2,3-диметилбутаном проходит лишь реакция присоединения, ведущая к образованию 2,3,4,4,5-пентаметилгексена-2, при отсутствии изомерных превращений.

5. Показано, что в то время как при алкилировании октена-1 третичным хлористым бутилом образуются и 2,2-диметилдецен-3 и 2,3-диметилдецен-3 (т. е. имеет место частичная изомеризация углеводорода с четвертичным углеродом), при алкилировании гексена-1 4-хлор-4-пропилгеп-

таном плучается лишь 4,4-дипропилдецен-5 (т. е. углеводород с четвертичным углеродом, у которого вместо метильных стоят пропильные радикалы, уже не претерпевает изомеризации).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Эльтеков, ЖФХО, **10**, 86 (1878).
2. Ю. В. Лермонтова, ЖФХО, **10**, 238 (1878).
3. М. Д. Львов, ЖРФХО, **16**, 469 (1884).
4. И. Л. Кондаков, ЖРФХО, **28**, 784 (1896).
5. В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, Казань, 1869 г., 96 стр.
6. Е. Е. Вагнер, К реакциям окисления непредельных углеродных соединений, Варшава, 1881 г., 47 стр.
7. А. М. Зайцев, ЖРФХО, **7**, 289 (1875).
8. Е. Е. Вагнер, И. Маевский, ЖРФХО **25**, 56 (1896).
9. А. Е. Фаворский, Избранные труды, М.—Л., Изд. АН СССР, 1940.
10. H. Brown, R. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1845 (1949).
11. H. Brown, R. Fletcher, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1317 (1951).
12. F. Whitmore, Chem. Eng News 26, 10, 668 (1948).
13. Р. Шрейнер, Р. Фьюсон, Синтетический качественный анализ органических соединений, И. Л., 1950 г.
14. H. Meerwein, Ann. **396**, 256 (1913).
15. F. Whitmore, W. Mosher, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1120 (1941).
16. H. Wohlgemuth, Ann. chim. (9) **9** 2,302 (1914).
17. N. Sperber, D. Papa, E. Schwenk. J. Am. Chem. Soc., 70, 3091 (1948).
18. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, ДАН **86**, 987 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 1

К. А. АНДРИАНОВ и Т. Н. ГАНИНА

ПОЛИОРГАНОАЛЮМОСИЛОКСАНЫ

Первые сведения о полиорганометаллосилоксанах появились в 1947 г. Было отмечено, что кремнийорганические соединения, содержащие гидроксильные группы, образуют с поливалентными металлами и их гидратами окисей полимерные соединения, цепи молекул которых содержат металлосилоксановые группы [1]. Для образования полиорганоалюмосилоксанов была предложена такая схема реакции:

$$6HOSiR_2 \cdot OSiR_2OH + 2Al \rightarrow 2(HOSiR_2OSiR_2O)_3Al + 3H_2O \qquad (1)$$

Позже было найдено [2], что триэтилгидроксисилан реагирует с алюминием с образованием нонаэтилалюмокситрисилоксана по схеме:

$$6(C_2H_5)_3SiOH + 2Al \rightarrow 2\,[(C_2H_5)_2SiO]_3Al + 3H_2 \qquad (2)$$

Дальнейшие исследования показали, что полиорганометаллосилоксаны можно получать согидролизом алкил(арил)галоидосиланов с солями поливалентных металлов или при помощи обменных реакций между продуктами гидролиза кремнийорганических мономеров и солями поливалентных металлов.

Как видно из вышеприведенного уравнения (1), полиорганоалюмосилоксаны состоят из молекул, цепи которых имеют следующее строение:

$$\begin{array}{ccccccccc} & R & & & & & R & & \\ & | & & & & & | & & \\ - & Si & - O - & Al & - O - & & Si & - O - & \\ & | & & | & & & | & & \\ & R & & O & & & R & & \\ & & & | & & & & & \end{array}$$

Они содержат $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$ и $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}$-связи.

При изучении различных кремнийорганических соединений установлено, что $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$-связи при действии кислых реагентов способны расщепляться. Так, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$-связь в гексаметилдисилоксане расщепляется при действии на него 20%-ного олеума или смеси серной кислоты с хлористым или фтористым аммонием [3]. О действии на $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связь кислых реагентов имеются данные, что она даже в таких сложных соединениях, как алюмосиликаты, расщепляется при действии на последние соляной и других кислот. В полиорганоалюмосилоксанах $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связь значительно отличается от связи в алюмосили-

катах тем, что кислород в этих соединениях связан с кремнием, у которого одна, две или три валентности насыщены органическими радикалами. Это, естественно, должно сказаться на стойкости к кислотному расщеплению $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связи. Органические радикалы (CH_3-, C_2H_5-, C_6H_5), замещающие кислородные связи кремния в полиорганоалюмосилоксанах, ослабляют электрофильность кремния, что должно усилить электрофильность атома алюминия в $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связи, а следовательно, повысить расщепляемость этой связи при действии кислоты.

Таким образом, представляет большой интерес получить полиорганоалюмосилоксаны и подвергнуть их расщеплению с целью изучения устойчивости $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связи, по сравнению с алюмосиликатами, к действию водных растворов соляной кислоты. Для этой цели был синтезирован полимер, содержащий в своем составе алюминий, химически связанный с атомами кремния через кислород,— полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксан). Синтез осуществлялся путем совместного гидролиза диметилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана и хлористого алюминия в щелочной среде по схеме:

$$R_2SiCl_2 + R'SiCl_3 + AlCl_3 \xrightarrow[NaOH]{H_2O} [OR_2SiOSiR']_4 \underset{\substack{|\\ O\\ |}}{} - O - \overset{\substack{|\\ O\\ |}}{Al} - O - .$$

Так же был синтезирован мономер — нонаэтилалюмокситрисилоксан — путем растворения при нагревании алюминия в триэтилгидроксисилане по схеме:

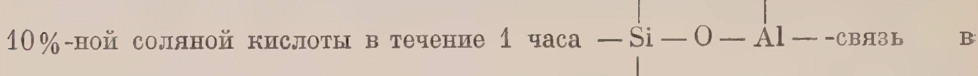
$$6\,(C_2H_5)_3SiOH + 2Al \rightarrow 2\,[(C_2H_5)_3SiO]_3Al + 3H_2.$$

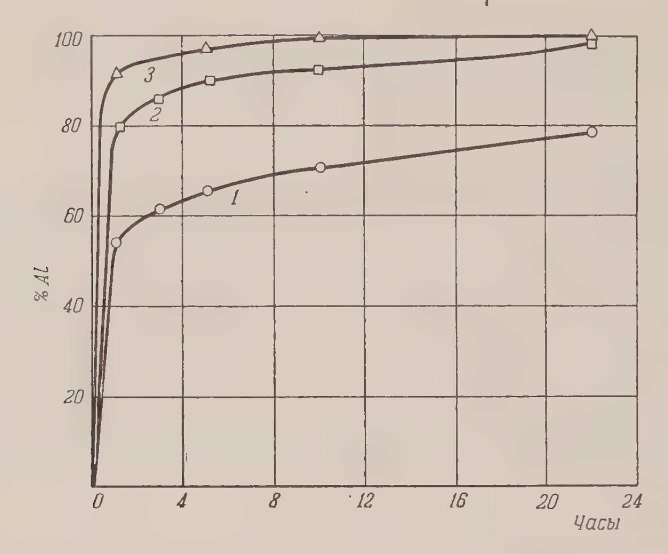
Исследование реакции расщепления $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связи в полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксане) и нонаэтилалюмокситрисилоксане при действии соляной кислоты проводилось нами по сравнению с природным минералом каолином, который, по данным Вернадского [4], имеет следующую формулу:

$$\begin{array}{ccccc}
HO & & & & OH\\
 & \diagdown & & \diagup & \\
O & - & Si & - & O\\
| & & & & |\\
Al & - & O & - & Al\\
| & & & & |\\
O & - & Si & - & O\\
 & \diagup & & \diagdown & \\
HO & & & & OH
\end{array}$$

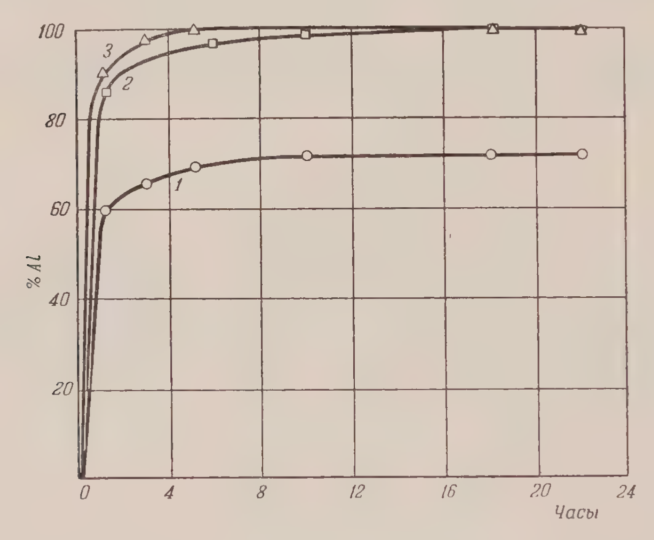
Из литературы известно [5], что при действии на каолин 10%-ной соляной кислоты на кипящей водяной бане в течение 10 час. удается разрушить $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связь. В наших опытах ращепление $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связи в нонаэтилалюмокситрисилоксане, полиалюмокси-

тетра(диметилфенилдисилоксане) и каолине проводилось соляной кислотой 10-, 20- и 30%-ной концентрации при температуре 96°. Экспериментальные данные, приведенные на фиг. 1, показывают, что при действии


10%-ной соляной кислоты в течение 1 часа —Si—O—Al—-связь в



Фиг. 1. Расщепление —Si—O—Al—-связи 10%-ной соляной кислотой: *1* — полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксан); *2* — нонаэтилалюмокситрисилоксан; *3* — каолин

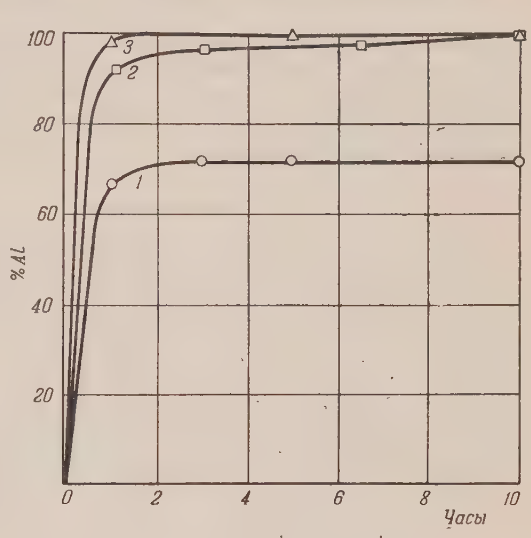


Фиг. 2. Расщепление Si—O—Al—-связи 20%-ной соляной кислотой: *1* — полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксан); *2* — нонаэтилалюмокситрисилоксан; *3* — каолин

полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксане) разрушается на 54,4%, в нонаэтилалюмокситрисилоксане — на 79%, в каолине — на 90,8%. Через 5 час. связь разрушается на 65, 90,5 и 100% соответственно. Через 10 час. — в полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксане) связь разрушается на 70%, в нонаэтилалюмокситрисилоксане — на 91%. После

22-часового действия кислоты $-\overset{|}{Si}-O-\underset{|}{\overset{|}{Al}}-$-связь в полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксане) разрушается только на 79%.

Данные, приведенные на фиг. 2, показывают, что при действии 20%-ной кислоты в течение 1 часа $-\overset{|}{Si}-O-\underset{|}{\overset{|}{Al}}-$-связь в полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксане) разрушается на 59,9%, в нонаэтилалюмокситрисилоксане — на 86,5%, в каолине — на 87,5%. Через 5 час. связь разрушается на 69,0, 98,7 и 100% соответственно. Через 10 час. в полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксане) связь разрушается на 72,0%, в нонаэтилалюмокситрисилоксане — на 99,2%. Данные, приведенные на фиг. 3, показывают, что при действии 30%-ной соляной кислоты в течение 1 часа $-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связь в полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксане) разрушается на 67,2%, в нонаэтилалюмокситрисилоксане — на 93,1%, в каолине — на 100%.



Фиг. 3. Расщепление $\underset{|}{\overset{|}{S}}-O-\overset{|}{Al}$-связи 30%-ной соляной кислотой: *1* — полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксан); *2* — нонаэтилалюмокситрисилоксан; *3* — каолин

Через 10 час. связь разрушается на 72 и 100% соответственно. Разрыв $-\overset{|}{Si}-O-\underset{|}{\overset{|}{Al}}-$-связи в полиорганометаллосилоксанах протекает по следующему механизму: протон взаимодействует в начальной стадии с кислородом алюмосилоксановой связи

$$-\underset{R}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{Si}}}}-O-\overset{|}{Al}-+\overset{+}{H}\rightarrow \underset{R}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{Si}}}}-\underset{+}{\overset{H}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}-\overset{|}{Al}-$$

Образуется оксониевое соединение, в котором алюминий обладает повышенной электрофильной активностью, реагирует с водой с образованием переходного комплекса по схеме:

$$-\underset{R}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{Si}}}}-\underset{+}{\overset{H}{\overset{\|}{O}}}-\overset{|}{Al}-+H_2O\rightarrow -Si-\underset{+}{\overset{H}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}-\underset{OH_2}{\underset{\vdots}{\overset{|}{Al}}}-$$

Образовавшийся переходный комплекс распадается с разрывом $-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связи.

$$-\underset{R}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{Si}}}}-\underset{+}{\overset{H}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}-\underset{OH_2}{\underset{\vdots}{\overset{|}{Al}}}-\rightarrow -\underset{R}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{Si}}}}-OH+\underset{|}{\overset{|}{Al}}-OH+\overset{+}{H}.$$

Полученные результаты показывают, что связь $-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$ в полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксане) более стойка к действию соляной кислоты, чем в каолине и понаэтилалюмокситрисилоксане. Это объясняется тем, что при действии на молекулу полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана) указанными реагентами имеют место две реакции: первая — реакция разрыва $-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связи и вторая — реакция конденсации образовавшихся гидроксильных групп у атома кремния друг с другом. Вторая реакция приводит к образованию сложных молекул из осколков цепей частично распавшихся молекул алюмокситетра(диметилфенилдисилоксана), что и создает пространственные трудности для развития первой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Синтез понаэтилалюмокситрисилоксана.** В круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 2,7 г (0,1 мол.) алюминиевой стружки, 39,6 г (0,3 мол.) триэтилгидроксисилана и 0,005 г хлорной ртути и нагревали почти до полного растворения алюминия. Реакцию заканчивали при 140°. После охлаждения продукт растворяли в бензоле, фильтровали и бензол отгоняли на кипящей водяной бане. Для удаления не вступившего в реакцию триэтилгидроксисилана отгонка под конец проводилась под вакуумом до 85° (5 мм). Получено 40 г понаэтилалюмокситрисилоксана, который представляет собой кристаллическое вещество.

Найдено %: Si 19,52; 19,13; Al 6,56; 6,56
$C_{18}H_{45}O_3Si_3Al$. Вычислено %: Si 20,0; Al 6,7

Найдено *M* 424 (криоскопически в бензоле)
Вычислено *M* 420

2. **Синтез полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана).** В стеклянный сосуд (гидролизер) с двойными стенками для циркулирования воды, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали растворитель и водный раствор щелочи, в котором было растворено 6,67 г (0,05 мол.) хлористого алюминия. Из капельной воронки при энергичном размешивании, вводили смесь из 51,6 г (0,4 мол.) диметилдихлорсилана с содержанием хлора 55,2% (вычислено 54,98% Cl) и 21,14 г (0,1 мол.) фенилтрихлорсилана с содержанием хлора 50,0% (вычислено 50,3% Cl). Продолжительность гидролиза 1,5 часа, температура 18—20°. После промывки масляного слоя водой и отгонки растворителя был получен жидкий полимер с выходом в 70%.

Навеску (38 г) жидкого полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана) конденсировали в течение 3 час. при 195—200° с продувкой воздуха. Получено 25 г гелеобразного продукта; его дополнительно прогревали в термостате при 200° в течение 33 час. для превращения в твердое неплавкое и нерастворимое состояние и тонко измельчали.

Найдено %: Si 27,02; Al 3,07
$C_{32}H_{44}O_{11,5}Si_8Al$. Вычислено %: Si 26,95: Al 3,12

3. **Каолин.** Навеску каолина (20 г) нагревали в муфельной печи при температуре красного каления в течение 2 час. для удаления влаги.

Найдено %: Si 21,8; Al 20,0; H 1,68; C 0,8; O 55,7
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Вычислено %: Si 21,7; Al 20,93; H 1,55; O 55,81

4. **Расщепление понаэтилалюмокситрисилоксана соляной кислотой.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с герметическим затвором, термометром и обратным холодильником, помещали 100 г соляной кис-

лоты соответствующей концентрации, нагревали до 96° и вносили 1 г нонаэтилалюмокситрисилоксана. После 1—2-минутного размешивания отбирали пробу (в количестве 2—4 г) солянокислого раствора для определения содержания алюминия. Реакцию расщепления проводили в течение 10 час. Последующие пробы отбирали через 1,3, 5,10 час. Содержание алюминия в солянокислом растворе определяли колориметрически по методу Йоу и Хилла [6]. Экспериментальные данные приведены в табл. 1,2,3.

Таблица 1

Расщепление нонаэтилалюмокситрисилоксана 10%-ной соляной кислотой

№ пробы	Вес солянокислого раствора в г	Время реакции в час.	Содержание алюминия в солянокислом растворе в %	Количество алюминия, выделившегося из нонаэтилалюмокситрисилоксана, в %
1	1,0940	1	0,0515	79,00
2	1,1640	3	0,0570	85,30
3	1,4470	5	0,0620	90,50
4	1,0090	10	0,0680	91,0

Таблица 2

Расщепление нонаэтилалюмокситрисилоксана 20%-ной соляной кислотой

№ пробы	Вес солянокислого раствора в г	Время реакции в час.	Содержание алюминия в солянокислом растворе в %	Количество алюминия, выделившегося из нонаэтилалюмокситрисилоксана, в %
1	0,9842	1	0,0561	86,50
2	1,0048	5	0,0655	98,70
3	0,7960	10	0,0686	99,20

Таблица 3

Расщепление нонаэтилалюмокситрисилоксана 30%-ной соляной кислотой

№ пробы	Вес солянокислого раствора в г	Время реакции в час.	Содержание алюминия в солянокислом растворе в %	Количество алюминия, выделившегося из нонаэтилалюмокситрисилоксана, в %
1	0,7910	1	0,0605	93,15
2	0,6778	3	0,0658	98,10
3	0,6596	6,5	0,0676	99,10
4	0,4940	10	0,0720	100,0

5. **Расщепление полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана) соляной кислотой.** Расщепление полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана) соляной кислотой проводилось по вышеописанной методике. По окончании реакции осадок полиалюмокситетра(диметилфенилдисил-

оксана) отфильтровывали от солянокислого раствора, промывали 2 раза (по 10 мл) 1%-ным раствором соляной кислоты, затем водой до отрицательной реакции на хлор, сушили при 105—110° и анализировали на содержание хлора и кремния. Экспериментальные данные приведены в табл. 4,5,6.

Таблица 4

Расщепление полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана) 10%-ной соляной кислотой

№ пробы	Вес солянокислого раствора в г	Время реакции в час.	Содержание алюминия в солянокислом растворе в %	Количество алюминия, выделившегося из полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана), в %
1	1,2842	1	0,0175	54,40
2	1,7614	3	0,0198	60,91
3	1,9152	5	0,0216	65,14
4	0,8714	10	0,0239	69,70
5	2,1454	22	0,0280	79,50

Таблица 5

Расщепление полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана) 20%-ной соляной кислотой

№ пробы	Вес солянокислого раствора в г	Время реакции в час.	Содержание алюминия в солянокислом растворе в %	Количество алюминия, выделившегося из полиалюмокситетра (диметилфенилдисилоксана), в %
1	1,9708	1	0,0218	59,9
2	1,0644	3	0,0211	65,0
3	1,5122	5	0,0231	69,4
4	1,2166	10	0,0271	71,6
5	1,3400	18	0,0270	72,0
6	1,3052	22	0,0287	71,0

Таблица 6

Расщепление полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана) 30%-ной соляной кислотой

№ пробы	Вес солянокислого раствора в г	Время реакции в час.	Содержание алюминия в солянокислом растворе в %	Количесто алюминия, выделившегося из полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана), в %
1	0,8888	1	0,0180	67,2
2	1,3996	3	0,0232	71,7
3	1,1178	5	0,0246	71,7
4	1,0810	10	0,0254	71,7

6. **Расщепление каолина соляной кислотой.** Расщепление каолина проводилось по методике, описанной выше для расщепления полиалюм-

окситетра(диметилфенилдисилоксана). Экспериментальные данные приведены в табл. 7, 8, 9.

Таблица 7

Расщепление каолина 10%-ной соляной кислотой

№ пробы	Вес солянокислого раствора в г	Время реакции в час.	Содержание алюминия в солянокислом растворе в %	Количество алюминия, выделившегося из каолина, в %
1	1,7428	1	0,2065	93,46
2	1,7626	5	0,221	96,5
3	1,3174	10	0,240	100,0

Таблица 8

Расщепление каолина 20%-ной соляной кислотой

№ пробы	Вес солянокислого раствора в г	Время реакции в час.	Содержание алюминия в солянокислом растворе в %	Количество алюминия, выделившегося из каолина, в %
1	1,4740	1	0,200	90,57
2	2,3204	3	0,245	97,4
3	2,0792	5	0,264	100

Таблица 9

Расщепление каолина 30%-ной соляной кислотой

№ пробы	Вес солянокислого раствора в г	Время реакции в час.	Содержание алюминия в солянокислом растворе в %	Количество алюминия, выделившегося из каолина, в %
1	1,4562	1	0,223	100
2	1,6364	3	0,275	100
3	2,1752	5	0,279	100

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксан).

2. Исследовано расщепление $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{Al}-$-связи в полиалюмокситетра-(диметилфенилдисилоксане), нонаэтилалюмокситрисилоксане и каолине при действии водных растворов соляной кислоты.

3. Предложен механизм реакции расщепления и показано, что в полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксане) связь труднее расщепляется, чем в нонаэтилалюмокситрисилоксане и каолине из-за развития второй,

конкурирующей реакции конденсации, которая образует устойчивые —Si—O—Si—-связи, что ограничивает распад полиалюмокситетра(диметилфенилдисилоксана).

Электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
3. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Авторское свидетельство № 71115 от 15. III. 1947 г.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов и С. А. Павлов ДАН **102**, № 1, 85 (1955).
3. P. A. Di Giorgio, и др., J. Am. Chem. Soc. 68, 1380 (1946).
4. В. М. Вернадский и С. М. Курбатов. Земные силикаты, алюмосиликаты и их окислы, ОНТИ, 1937.
5. Р. И. Бородицкая, Отношение природного и искусственного водного и безводного глинозема к соляной кислоте и раствору соды в условиях рационального анализа глин, М.-Л. ГНТИ, 1931
6. Д. Г. Йоу. Фотометрический химический анализ, т. 1, ОНТИ, 1935.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

С. Н. УШАКОВ и А. Ф. НИКОЛАЕВ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛКАРБАЗОЛА СО СЛОЖНЫМИ ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

Несмотря на большое число исследований, посвященных вопросам сополимеризации ненасыщенных мономеров, многие виниловые соединения в этом отношении еще мало изучены. К таким соединениям относятся, например, винилкарбазол, с одной стороны, и некоторые сложные виниловые эфиры — с другой. В литературе, в частности, нет данных по количественной характеристике активности винилпропионата и винилбутирата в реакции сополимеризации с другими непредельными соединениями. Имеются лишь патентные указания на образование сополимеров с винилхлоридом [1], абиетилкротонатом [2] и со смесью винилхлорида и эфиров малеиновой кислоты [3].

Сополимеризация винилформиата также изучена мало. Описано получение сополимеров с этиленгликольмалеинатом [4], акрилонитролом [5], этиленом [6], тетрафторэтиленом [7] и винилхлоридом [8]. Константы сополимеризации (r) определены лишь для системы винилформиат — акрилонитрил (r_1—0,04 и r_2— 3,00).

Для винилацетата определены константы сополимеризации с 33 другими мономерами. Получены также сополимеры винилацетата с этиленом [9], различными фторированными олефинами [10], трифторхлорэтиленом [11], диаллиловым эфиром янтарной кислоты [12], α-хлоракриловой кислотой [13], эфирами высших жирных кислот (например стеариновой и др.) [14], 1,1-дихлор-2,2-дифторэтиленом [15], диэтиленгликольмалеинатом [16], циклическими дисульфидами [17], аллилидендиацетатом [18], аллилкарбанилатами [19], винилпиреном [20], диаллилбензофосфонатом [21], диаллилацеталями и смесями мономеров: стирола и эфиров акриловой кислоты [22], акрилонитрила и фумаровой кислоты [23], винилметилкетона и метилакрилата [22], бутадиена и винилиденхлорида [24].

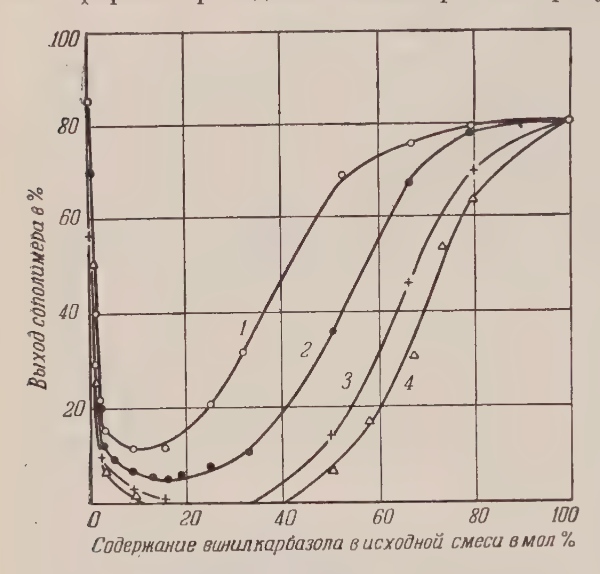
Имеется также несколько опубликованных работ по совместной полимеризации винилкарбазола и других виниловых соединений. Более детально изучены сополимеры со стиролом [25, 29, 30] и смесью стирола и акрилонитрила [26]. Имеются указания на образование сополимеров с фторированными стиролами (p-фторстиролом и 3,4-дифторстиролом) [27], изобутиленом [28], метилметакрилатом [29], винилпиреном [20], простыми виниловыми эфирами [30], бутадиеном [30] и высыхающими маслами [31].

Количественная характеристика способности винилкарбазола вступать в реакции сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом была дана в 1949 г. [29]. Константы сополимеризации указывают на то, что винилкарбазол в реакциях с указанными мономерами является менее активным компонентом.

	r_1	r_2
Винилкарбазол — стирол	0,012	5,5
Винилкарбазол — метилметакрилат	0,20	2,0

Нами было осуществлено изучение совместной полимеризации винилкарбазола со сложными эфирами винилового спирта и некоторых органических кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной). Предполагалось, что такое исследование позволит охарактеризовать активность сложных виниловых эфиров и даст возможность сделать заключение об их применении для сополимеризации с другими мономерами.

Опыты по сополимеризации винилкарбазола со сложными виниловыми эфирами проводились нами при температуре 100° с 0,5% перекиси бензоила. Было изучено влияние состава исходной смеси на скорость сополимеризации. Продолжительность реакции составляла 9 час. Результаты опытов представлены на фиг. 1 и в табл. 1.



Фиг. 1. Зависимость скорости полимеризации от содержания винилкарбазола в исходной смеси: *1* — система винилформиат — винилкарбазол; *2* — система винилацетат — винилкарбазол; *3* — система винилпропионат — винилкарбазол; *4* — система винилбутират — винилкарбазол

Скорость сополимеризации. Из фиг. 1 видно, что при одних и тех же условиях скорость полимеризации чистых мономеров и их смесей возрастает в гомологическом ряду мономеров: винилформиат > винилацетат > винилпропионат > винилбутират. Даже небольшие добавки винилкарбазола к сложным виниловым эфирам резко снижают скорость процесса. Снижение скорости сополимеризации происходит до определенного минимума, характерного для каждой пары мономеров. Например, для системы винилформиат — винилкарбазол выход сополимера снижается с 85 до 11%, а для системы винилацетат — винилкарбазол — с 65 до 5%.

Дальнейшее увеличение концентрации винилкарбазола в исходной смеси снова приводит к повышению скорости процесса. Минимум скорости полимеризации зависит от природы мономера, увеличиваясь с возрастанием длины углеродной цепочки кислотного остатка эфира и сдвигаясь в сторону больших концентраций винилкарбазола в исходной смеси.

Для систем винилпропионат — винилкарбазол и винилбутират — винилкарбазол при принятых температурах и продолжительности опыта в определенных пределах исходных соотношений компонентов полимеризации мономеров вовсе не наблюдается. Скорость сополимеризации практически падает до нуля. Повидимому, винилкарбазол как мономер реакционноспособнее виниловых эфиров, в силу воздействия многочисленных двойных связей молекулы на виниловую группу, а радикалы виниловых эфиров значительно реакционноспособнее радикалов винилкарбазола. Влияние числа двойных связей в молекуле на реакционноспособность некоторых виниловых соединений было показано Котоном и Киселевой [32] на примере полимеризации винилнафталинов. Оказалось, что реакционноспособность винилнафталинов уменьшается с уменьшением числа двойных связей в молекуле. Полностью же гидрированный винилнафталин почти совсем не полимеризуется.

Вследствие значительной скорости, с которой протекает реакция присоединения молекул винилкарбазола к радикалам виниловых эфиров, уже при малых концентрациях винилкарбазола возникают мало активные

Таблица 1

Совместная полимеризация винилкарбазола (M_2) со сложными виниловыми эфирами (M_1) с 0,5% перекиси бензоила

Системы	Взято мономеров в мол. 10^4		Молярное соотношение M_1^0/M_2^0	Температура полимеризации в °C	Выход сополимера		Содержание азота в сополимере в %	Состав сополимера в мол. 10^2		Непрореагировало мономеров в мол·10^2	
	M_1	M_2			в г	в %		M_1'	M_2'	M_1	M_2
Винилформиат — винилкарбазол . . .	2,1911	0,2191	10,00	100	0,1008	5,04	4,00	0,0627	0,0288	2,1284	0,1903
	1,8742	0,2619	5,18	100	0,0815	3,98	5,08	0,0339	0,0296	1,8403	0,3323
	0,6947	0,7830	0,89	100	0,3885	19,30	6,68	0,0423	0,1854	0,6524	0,5976
Винилацетат — винилкарбазол	1,8219	0,2263	8,05	100	0,1000	4,98	4,17	0,0494	0,0298	1,7725	0,1965
	1,3375	0,4433	3,01	100	0,1419	7,07	5,40	0,0421	0,0547	1,2955	0,3886
	0,7372	0,7160	1,03	100	0,2948	14,61	6,38	0,0411	0,1343	0,6961	0,5817
	1,8967	0,1897	10,00	65	0,0192	0,96	4,15	0,0095	0,0056	1,8872	0,1841
	0,7583	0,7161	1,06	65	0,1720	8,45	6,32	0,0260	0,0776	0,7323	0,6385
	0,4485	0,8466	0,53	65	0,5683	28,13	6,67	0,0529	0,2709	0,3956	0,5757
Винилпропионат — винилкарбазол . . .	1,4400	0,2885	5,00	100	0,0105	0,53	4,70	0,0037	0,0035	1,4363	0,2850
	0,7030	0,6806	1,03	100	0,0645	3,15	5,98	0,0113	0,0276	0,6917	0,6530
	0,4030	0,8230	0,50	100	0,4770	23,82	6,40	0,0558	0,2186	0,3572	0,6044
Винилбутират — винилкарбазол	1,4957	0,1522	9,82	100	0,0314	1,57	3,81	0,0131	0,0085	1,4826	0,1437
	0,6510	0,6509	1,00	100	0,1145	5,73	5,71	0,0213	0,0467	0,6297	0,6042
	0,2306	0,9012	0,26	100	0,1830	9,13	6,58	0,0148	0,0860	0,2158	0,8152

полимерные радикалы винилкарбазола (название полимерного радикала определяется по мономеру, присоединенному на конце молекулы). Поэтому уменьшение скорости взаимодействия полимерного радикала винилкарбазола с молекулами виниловых эфиров (молекул винилкарбазола мало, вследствие концентрационных условий), по сравнению со скоростью присоединения молекул виниловых эфиров к соответствующим радикалам, приводит к замедлению общей скорости совместной полимеризации.

Сказанное позволяет сделать вывод о том, что сополимеры, полученные из подобных систем, должны иметь меньший молекулярный вес, чем полимеры из чистых мономеров. Известно, что степень полимеризации зависит от соотношения скоростей роста и обрыва цепей, поэтому уменьшение скорости роста цепей должно привести к понижению молекулярного веса сополимеров. После достижения определенного минимума скорости совместной полимеризации, зависящей от соотношения скоростей взаимодействия винилкарбазольного радикала с виниловым эфиром и радикала винилового эфира с соответствующим виниловым эфиром, скорость сополимеризации начинает возрастать и достигает скорости раздельной полимеризации, вследствие увеличения концентрации винилкарбазола в исходной смеси и большей вероятности протекания реакции взаимодействия полимерного винилкарбазольного радикала с молекулами винилкарбазола. Отсюда же следует, что молекулярный вес сополимеров также должен соответственно возрастать.

Наблюдаемое снижение скорости совместной полимеризации винилкарбазола и сложных виниловых эфиров объясняется увеличением скорости взаимодействия радикалов виниловых эфиров с винилкарбазолом в ряду винилбутират $>$ винилпропионат $>$ винилацетат $>$ винилформиат и образования, вследствие этого, мало активных полимерных радикалов винилкарбазола.

Константы сополимеризации. Все исследованные системы охарактеризованы константами сополимеризации r_1 и r_2 (табл. 2). Определение их производилось графическим путем по данным опытов, представленных в табл. 1.

Рассматривая значения $r_1 = K_{M_1 \cdot M_1} / K_{M_1 \cdot M_2}$ и $r_2 = K_{M_2 \cdot M_2} / K_{M_2 \cdot M_1}$, видим, что винилкарбазол присоединяется к своему собственному радикалу и радикалу сложного винилового эфира значительно быстрее, чем виниловый эфир — к соответствующему радикалу и радикалу винилкарбазола, но в ряду мономеров винилформиат — винилацетат — винилпропионат — винилбутират происходит постепенное увеличение тенденции присоединения мономера винилкарбазола к радикалу винилового эфира (уменьшение r_1) и радикала винилкарбазола к мономеру винилового эфира. Этот вывод подтверждается увеличением эффекта чередования, определяемого по произведению $r_1 \cdot r_2$. Чем меньше это произведение, тем более значителен эффект чередования. В предельных случаях произведение $r_1 \cdot r_2$ равно нулю или единице. Как известно, в первом случае имеет место правильное чередование, а во втором — отсутствие чередования.

Из табл. 2 видно, что изменение температуры от 65 до 100° (на 35°) несколько увеличивает обе константы для системы винилацетат — винилкарбазол. Это показывает, что с возрастанием температуры увеличивается активность обоих мономеров к «своим» радикалам. Соотношение же между константами изменилось мало. Вследствие этого можно сделать вывод, что состав сополимеров мало изменяется с изменением температуры сополимеризации.

Состав сополимеров. При сополимеризации двух или нескольких мономеров продукты реакции представляют собой смесь полимерных молекул, отличающихся друг от друга как по составу, так и по длине цепей. Некоторые пары маномеров образуют сополимеры довольно однородного

Таблица 2

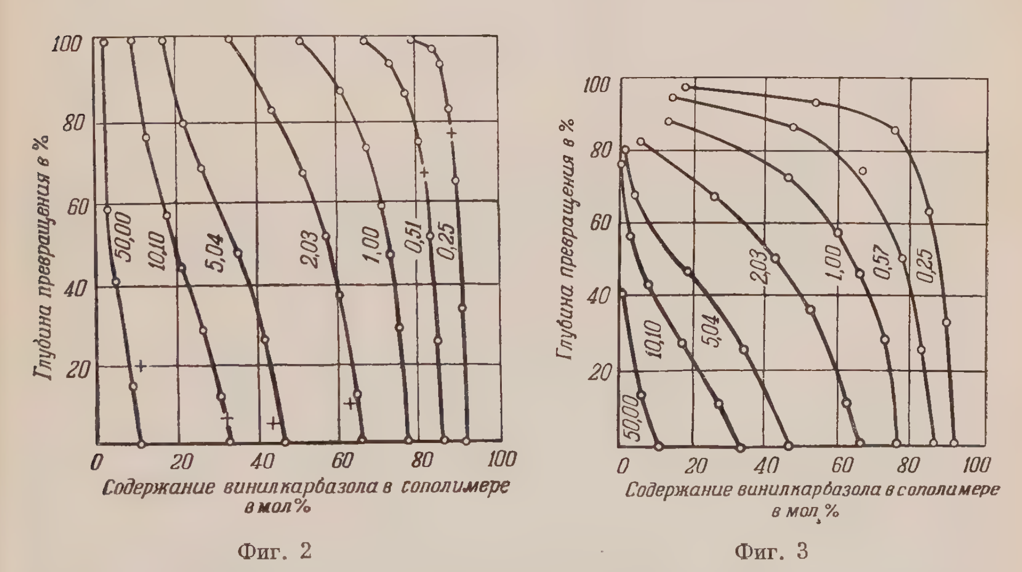
Константы сополимеризации r_1 и r_2

Системы	Температура в °С	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Винилформиат — винилкарбазол .	100	0,196±0,004	4,220±0,160	0,827
Винилацетат — винилкарбазол .	100	0,152±0,018	3,020±0,240	0,465
Винилацетат — винилкарбазол .	65	0,126±0,032	2,680±0,100	0,338
Винилпропионат — винилкарбазол	100	0,076±0,018	1,680±0,140	0,128
Винилбутират — винилкарбазол .	100	0,059±0,020	1,280±0,060	0,074

состава, другие очень неоднородного. Расчет состава сополимеров винилацетата и винилкарбазола был произведен по методу, примененному ранее одним из нас [33]. Исходными уравнениями являются уравнения Гиндина, Абкина и Медведева [34]

$$\frac{M_1}{M_1^0} = \left(\frac{M_2}{M_2^0}\right) \qquad K = \frac{r_1 M_1^0 / M_2^0 + 1}{r_2 + M_1^0 / M_2^0}.$$

Расчетные данные интегрального и дифференциального составов представлены на фиг. 2 и 3.



Фиг. 2. Диаграмма интегрального состава сополимеров, рассчитанная при различном составе исходных смесей и различной глубине превращения. Цифры на кривых означают содержание в исходной смеси винилацетата в молях на моль винилкарбазола (○ — расчетные данные; + — экспериментальные данные)

Фиг. 3. Диаграмма дифференциального состава сополимеров, рассчитанного при различном составе исходных смесей и различной глубине превращения. Цифры на кривых означают содержание в исходной смеси винилацетата в молях на моль винилкарбазола

Диаграмма интегрального состава показывает изменение среднего состава сополимеров в ходе процесса и позволяет выбрать необходимое исходное соотношение компонентов для получения желаемого состава сополимера. При проведении реакции совместной полимеризации существенное изменение состава сополимера, часто наблюдаемое при значитель-

ной глубине превращения, приводит к ухудшению свойств образующегося продукта. Диаграмма дифференциального состава сополимера дает возможность знать его состав в любой момент сополимеризации и позволяет остановить процесс и получить таким образом более однородный продукт с лучшими физико-механическими показателями.

Из фиг. 2 и 3 видно, что при сополимеризации винилацетата и винилкарбазола состав сополимера сильно изменяется с глубиной превращения. Состав сополимеров изменяется тем меньше, чем больше в исходной смеси более активного компонента. Но даже при молярном отношении винилацетата к винилкарбазолу 1 : 4, состав сополимера начинает сильно изменяться с глубины превращения 65%. Используя диаграммы интегрального и дифференциального состава для данной пары мономеров, можно найти пути получения сополимеров, более однородных по составу.

Распределение мономерных единиц в макромолекуле сополимера. Знание констант сополимеризации r_1 и r_2 позволяет также рассчитать внутримолекулярное распределение мономеров в макромолекулах различного состава по формулам, предложенным Гиндиным, Абкиным и Медведевым [34]. Соответствующие расчетные данные для пары винилацетат — винилкарбазол представлены в табл. 3.

Таблица 3

Распределение мономеров в макромолекулах сополимеров винилацетата (M_1) и винилкарбазола (M_2)

Исходное молярное соотношение M_1^0/M_2^0	Состав сополимеров в мол. %		Общий процент связей в макромолекуле				Средняя длина звена	
	M_1	M_2	M_1—M_1	M_1—M_2	M_2—M_1	M_2—M_2	$\bar{L}_{M_1}$	$\bar{L}_{M_2}$
50,00	88,88	11,12	78,67	10,35	10,35	0,63	8,06	1,06
10,10	66,67	33,33	40,00	26,10	26,10	7,80	2,53	1,30
5,04	53,35	46,65	22,80	29,70	29,70	17,80	1,77	1,60
2,03	33,30	66,70	7,94	26,15	26,15	39,76	1,30	2,52
1,00	23,10	76,90	2,94	19,30	19,30	58,46	1,15	4,03
0,51	13,25	86,75	0,97	12,50	12,50	74,03	1,08	6,93
0,25	8,20	91,80	0,27	7,10	7,10	85,53	1,04	13,05

Из данных табл. 3 видно, что при значительном избытке винилацетата в исходной смеси (например в 50 рас.) в цепи макромолекулы преобладают связи M_1 — M_1, но с увеличением содержания винилкарбазола в исходной смеси возрастает число связей M_2—M_2 за счет связей M_1—M_1 и при избытке его, в основном, преобладает связь M_2—M_2. При молярном соотношении винилацетата к винилкарбазолу 1 : 4 при неглубоком превращении связь M_1—M_1 практически отсутствует, при этом рост цепи происходит в основном за счет связей M_2—M_2 и частично за счет связей M_1—M_2 и M_2—M_1. Соответственно увеличивается средняя длина звена $\bar{L}_{M_2}$ за счет уменьшения средней длины звена $\bar{L}_{M_1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление исходных продуктов. Все мономеры, за исключением винилформиата, были получены из Ленинградского научно-исследовательского института полимеризационных пластиков. Винилкарбазол после трехкратной перекристаллизации из метанола и однократной — из винилацетата представлял собой белый кристаллический порошок с т. пл. 64° (бромное число 82,4; расчетное 82,8; содержание азота 7,22%, расчетное 7,25%). Нами было найдено, что при перекристаллизации винилкарбазола из винилацетата получается наиболее чистый продукт. Для работы упо-

треблялся свежеперекристаллизованный винилкарбазол. Винилформиат был синтезирован по жидкофазному методу из безводной муравьиной кислоты и ацетилена при температуре 40° в присутствии 2%-ной свежеприготовленной фосфорнокислой ртути, взятой в качестве катализатора. Продукт реакции разгонялся на лабораторной ректификационной колонке, причем отбиралась фракция винилформиата, кипящая в пределах 45,0—46,0 (760 мм). Винилформиат и другие сложные виниловые эфиры перед употреблением перегонялись, и для работы использовались фракции, отобранные в узких пределах температур кипения (0,2°). Свойства эфиров представлены в табл. 4. Перекись бензоила очищалась от примесей осаждением метанолом из раствора в хлороформе и дестиллированной водой из раствора в ацетоне; сушка ее производилась в вакууме при комнатной температуре. Анализ перекиси бензоила был произведен по методике, проверенной Кастериной и Иткиной [35]. Употребляемый образец содержал 99,5% перекиси бензоила и имел т. пл. 103,5°.

Таблица 4

Свойства сложных виниловых эфиров

Наименование эфира	Т. кип. в °С (760 мм)	Показатели		Содержание мономера в %
		d_{20}^{20}	n_D^{20}	
Винилформиат . . .	46,0	0,9594	1,3847	99,80
Винилацетат	73,0	0,9343	1,3958	99,98
Винилпропионат . .	94,8	0,9170	1,4028	99,50
Винилбутират . . .	116,5	0,9018	1,4092	99,70

Проведение совместной полимеризации. Опыты по сополимеризации винилкарбазола и сложных виниловых эфиров проводились в массе, в запаянных стеклянных ампулах объемом 5 мл каждая, в атмосфере воздуха, при определенной дозировке компонентов с целью сохранения одинаковых условий реакции. Перед употреблением ампулы обрабатывались в течение 24 час. теплой хромовой смесью, промывались дестиллированной водой и после пропарки в течение 3 час. высушивались в термостате при 120°. Инициатором полимеризации служила перекись бензоила.

Загрузка компонентов в ампулу производилась в следующем порядке: сначала в нужном количестве засыпался винилкарбазол, затем вводилось взвешенное количество перекиси бензоила и после загрузки кристаллических продуктов из микробюретки вливалось отмеренное количество свежеперегнанного сложного винилового эфира. Все взвешивания производились с точностью до 0,0001 г. Для проведения сополимеризации стеклянные ампулы со смесями мономеров (в количестве 2 г) помещались в термостат и непрерывно встряхивались в нем при температуре 100°± 0,1. Через определенные промежутки времени ампулы вынимались из термостата и охлаждались в твердой углекислоте для быстрого прекращения процесса. Опыты для определения констант сополимеризации проводились до небольшой глубины полимеризации.

Выделение сополимеров. Охлажденные ампулы вскрывались и содержимое их заливалось бензолом (для сополимеров винилкарбазола и винилформиата применялся хлороформ). Растворы сополимеров переносились в колбы емкостью 100 мл. Ампулы промывались свежими порциями растворителя до тех пор, пока капля растворителя, взятая из ампулы, не вызывала помутнения петролейного эфира вследствие осаждения сополимера.

Полимеризат, разбавленный растворителем до нужной концентрации, выливался по каплям при непрерывном перемешивании в большой объем

петролейного эфира. Нужная концентрация полимеризата определялась условиями осаждения сополимера (последний должен выделяться в виде легких хлопьев, а не плохо промываемых сгустков) и зависела от состава сополимера и глубины полимеризации. После осаждения всего сополимера раствор сливался и осадок несколько раз промывался декантацией свежими порциями осадителя. Затем сополимер снова растворялся и осаждение его проводилось по описанной схеме. Дважды переосажденный сополимер собирался на взвешенном фильтре и промывался несколько раз теплым петролейным эфиром. Фильтр с осадком, после двухчасовой сушки на воздухе, помещался в вакуум-шкаф. Сушка сополимеров проводилась при температуре 60° в вакууме (остаточное давление 3—5 мм) до постоянного веса.

Анализ сополимеров. Все сополимеры анализировались на содержание азота по полумикрометоду Кьельдаля [36]. Исходя из выхода сополимеров и содержания в них азота, рассчитывался состав сополимеров.

ВЫВОДЫ

1. Методом полимеризации в массе получены не описанные ранее сополимеры винилкарбазола и сложных виниловых эфиров органических кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной).

2. Установлено, что при одинаковых условиях проведения реакции скорость совместной полимеризации сложных виниловых эфиров уменьшается с увеличением длины цепочки кислотного остатка винилового эфира.

3. Определены константы сополимеризации винилформиата, винилацетата, винилпропионата и винилбутирата с винилкарбазолом. Рассчитаны дифференциальный и интегральный составы сополимера винилкарбазола винилацетатом.

4. Значительное отличие констант сополимеризации r_1 и r_2 друг от друга указывает на то, что сополимеры должны сильно изменяться по составу по мере протекания процесса. Расчет диаграмм интегрального и дифференциального составов позволяет в этом случае выбрать условия (исходное соотношение компонентов, глубину превращения), при которых можно получить сополимеры, более однородные по составу.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
10. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Ам. пат. 2543805 1951.
2. A. Foulon, Farbe u. Lack 55, 321 (1949); C. A. 44, 348.
3. Ам. пат. 2460573, 1949.
4. С. Н. Ушаков и С. П. Миценгендлер, ЖПХ **20**, 1261 (1947).
5. E. Chapin, G. Ham, C. Mills, J. Polymer Sci. 4, 597 (1949).
6. Ам. пат. 2396785, 1946.
7. Ам. пат. 2468664, 1949.
8. Фр. пат. 809261, 1949.
9. J. Roland, L. Richards, J. Polymer Sci. 9,61 (1952).
10. M. Prober, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1036 (1950).
11. W. Thomas, M. O' Shaughnessy, Kunststoffe 42, 127 (1952).
12. B. Garvey, Jr., C. Alexander, F. Küng, Ind. Eng. Chem. **33**, 1060 (1941).
13. L. Minsk, W. Kengon, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2650 (1950).
14. Ам. пат. 2516928, 1950.
15. E. McBee, H. Hill, G. Bachman, Ind. Eng. Chem. **41**, 70 (1949).
16. J. Rust, Ind. Eng. Chem. 32, 64 (1940).
17. W. Stockmayer, R. Howard, J. Clarke, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1756 (1953).
18. E. Izard, Ind. Eng. Chem **42**, 2108 (1950).
19. Ам. пат. 2556437, 1951.
20. R. Flowers, F. Nichols, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3104 (1949).
21. A. Toy, L. Brown, Ind. Eng. Chem. **40**, 2276 (1948).
22. Англ. пат. 498329, 1938.
23. Ам. пат. 2541011, 1951.

24. C. Lowry, G. Stanton, Ind. Eng. Chem. 41, 146 (1949).
25. A. Hippel, J. Wesson, Ind. Eng. Chem. 38, 1121 (1946); G. Kline, Modern Plastics 24, 3, 157 (1946).
26. G. Kline, Modern Plastics 23, 2, 152A (1945).
27. Ам. пат. 2406319. 1946.
28. Англ. пат. 506926, 1939; Ам. пат. 2180082, 1940.
29. T. Alfrey, Jr., S. Kapur, J. Polymer Sci. 4, 215 (1949).
30. Англ. пат. 464808, 1937.
31. Ам. 2072465, 1937.
32. М. М. Котон и Г. М. Киселева, ДАН 88, 465, (1953).
33. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер и Б. М. Поляцкина, ЖПХ 23, 521 (1950).
34. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин и С. С. Медведев, ЖФХ 21, 1269 (1947).
35. Т. Кастерина и М. Иткина, Сборник трудов по синтетическим смолам и пластмассам, Госхимиздат, 1947, стр. 156.
36. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. 3, стр. 46, 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 1

В. Н. НИКИТИН

О ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ε-КАПРОЛАКТАМЕ И ПОЛИКАПРОЛАКТАМЕ

Одним из распространенных методов изучения водородной связи является инфракрасная спектроскопия. В веществе, ассоциированном силами водородной связи, колебания OH или NH проявляются в виде широкой смещенной полосы, имеющей часто несимметричный и сложный контур с несколькими максимумами. Возникает вопрос, какова физическая причина, приведшая к появлению такого контура полосы. Существующие представления [1, 2, 3] объясняют в той или иной мере сложный характер этой полосы. Наблюдаемые максимумы полосы некоторые авторы приписывают различным типам межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи. Так, например, Шигорин, Михайлов и Макарьева [4, 5, 6], исследовавшие синтетические полиамиды, трем наблюдаемым максимумам NH-связей приписывают три типа водородной связи. Мы считаем, что в ряде случаев такой подход не отражает сущности явления, поскольку одному типу связи могут соответствовать несколько максимумов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Настоящая работа посвящена исследованию инфракрасного спектра поглощения ε-капролактама

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \rangle NH \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}$$

и поликапролактама $[-NH_2(CH_2)_5CO-]_x$ в области 2400—3400 $см^{-1}$. Раствор ε-капролактама в CCl_4 исследовался в кювете толщиной 5,5 мм с окнами из NaCl. Образцы ε-капролактама получались путем плавления вещества между двумя пластинками из NaCl. Образец помещался в специальный сосуд, позволяющий исследовать спектр поглощения как при низких, так и при высоких температурах. Исследовался также дейтерированный ε-капролактам, который приготовлялся действием тяжелой воды в течение 24 час. на ε-капролактам с последующей сушкой над P_2O_5. В области расположения N—H-колебаний ε-капролактам, растворенный в CCl_4, имеет четко выраженные максимумы у 3400, 3280, 3220 и 3080 $см^{-1}$ и намек на полосу у 3160 $см^{-1}$. Исследуя дейтерированный ε-капролактам, а также растворы ε-капролактама в CCl_4, мы показали, что максимумы у 3280, 3220 и 3080 $см^{-1}$ характеризуют N—H-колебания, включенные в водородную связь. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2 и на фиг. 1.

Как видно, в дейтерированном ε-капролактаме сохраняются слабые максимумы, расположенные в области 3400—3080 $см^{-1}$, и появляются новые у 2520, 2460 и 2400 $см^{-1}$, характерные для N—D-колебаний (фиг. 1). Поглощение в области 3400—3080 $см^{-1}$ связано с присутствием в растворе недейтерированного вещества, что может быть вызвано двумя причинами: 1) процесс замещения водорода на дейтерий идет не до кон-

Таблица 1

Образцы	Температура в °C	N—H	N—H. . . O								C—H					
		ν в $см^{-1}$	ν в $см^{-1}$	$\frac{J}{J_0}\cdot 100$	ν в $см^{-1}$	$\frac{J}{J_0}\cdot 100$	ν в $см^{-1}$	ν в $см^{-1}$	$\frac{J}{J_0}\cdot 100$		ν в $см^{-1}$	ν в $см^{-1}$	$\frac{J}{J_0}\cdot 100$	ν в $см^{-1}$	$\frac{J}{J_0}\cdot 100$	
ε-Капролактам	+20	—	3280	53	3200	24	3160*	3080	40		2980	2923	5	2870	28	
ε-Капролактам расплав	+70	—	3280	—	3240	—	—	3100	—		2980*	2923	—	2870	—	
ε-Капролактам	—150	—	3280	53	3175	16	—	3075 3060	24		2980	2923	4	2870	30	
ε-Капролактам в CCl_4 ($c = 2{,}84$ мг/мл)	+20	3400	3280	—	3220	—	3160*	3080	—		2980*	2923	—	2870	—	
Поликапролактам	+20	—	3280	14	3200*	63	—	3070	68		—	2940	15	2880	25	
Поликапролактам	—150	—	3270	13	3200*	51	—	3075	53		—	2940	15	2880	25	

* Имеется намек на полосу.

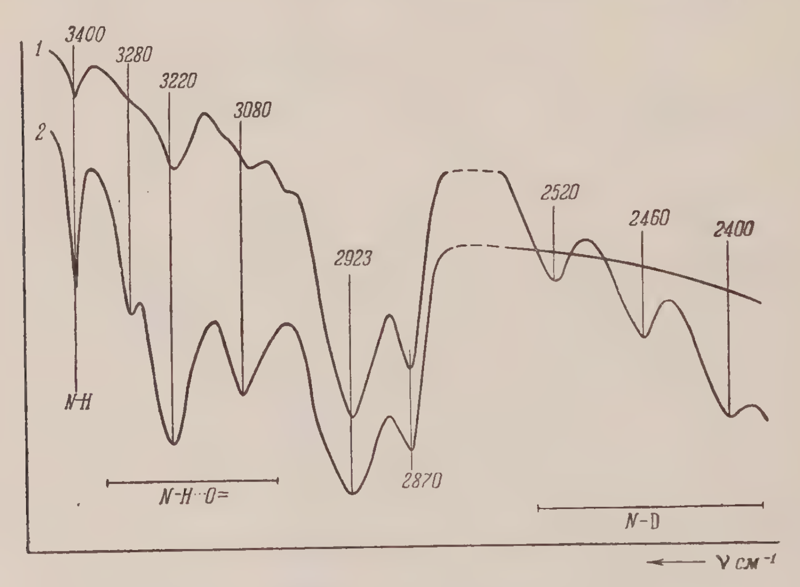
ца; 2) процесс дейтерирования прошел до конца, но остатки воды в CCl_4 прореагировали с дейтерием. Измерение пропускания в дейтерированном веществе показало, что с течением времени пропускание у 3400, 3280 и 3080 см$^{-1}$ уменьшается, а пропускание у 2520, 2460 и 2400 см$^{-1}$ увеличивается. Пропускание полос СН остается неизмененным. Изменение пропускания со временем связано с замещением в ε-капролактаме дейтерия на водород, который отнимается от H_2O, присутствующей в CCl_4. Этот процесс заканчивается полностью за 24 часа (фиг. 1). Полученный результат позволяет считать, что поглощение у 3400, 3280, 3220 и 3080 см$^{-1}$ характеризует NH-группу.

Таблица 2

(ε-капролактам в CCl_4; $d = 5,5$ мм)

Колебание	ν в см$^{-1}$	$\frac{D_{c_1}}{D_{c_2}}$ ($c_1 = 2,84$ мг/мл; $c_2 = {}^1/_2 c_1$)	$\frac{D_{c_2}}{D_{c_3}}$ ($c_2 = 1,42$ мг/мл; $c_3 = {}^1/_2 c_2$)
N—H	3400	1,61	1,80
	3280	2,46	2,97
	3220	2,44	2,75
	3080	2,52	3,14
C—H	2870	1,96	1,98

Принадлежность максимумов 3280, 3220 и 3080 см$^{-1}$ к NH-колебаниям, включенным в водородную связь, была показана следующим опытом. Исследовалось отношение оптических плотностей этих максимумов при различных концентрациях ε-капролактама в CCl_4. Если измеряемая полоса не связана с ассоциированными группами, то при уменьшении концентрации в два раза отношение оптических плотностей $\frac{D_{c_1}}{D_{c_2}} = 2$. От-



Фиг. 1. Спектры: *1* — дейтерированного ε-капролактама в CCl_4 ($c = 2,84$ мг/мл): *2* — он же через 24 час.

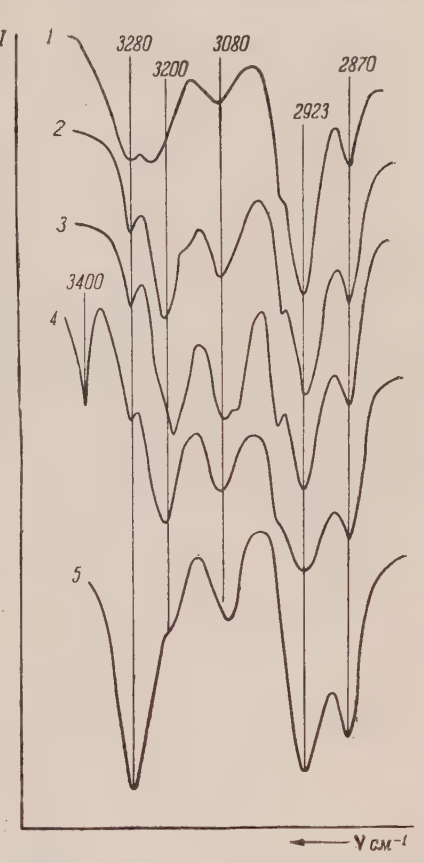
клонение от этой величины указывает на принадлежность полосы к ассоциированным группам. Как видно из табл. 2, отношение плотностей для максимумов у 3280, 3220 и 3080 см$^{-1}$ не равно 2, в то время как для полосы СН у 2870 см$^{-1}$ оно близко к 2. Таким образом, первые три максимума характеризуют связь N—H...O.

Острую полосу у 3400 см$^{-1}$, наблюдаемую только в растворе ε-кап-

ролактама в CCl_4, следует отнести не к межмолекулярной водородной связи, как это было сделано ранее [4], а к колебаниям свободной NH-группы. Эта полоса не наблюдается ни в кристаллическом, ни в расплавленном ε-капролактаме (фиг. 2). Последнее показывает, что процесс плавления кристаллов не сопровождается заметным разрывом водородной связи.

Из сопоставления спектра поглощения поликапролактама с ε-капролактамом (фиг. 2) видно, что эти вещества имеют одни и те же положения максимумов; интенсивности же их различны. Как известно, поглощению у 3210 см$^{-1}$ в поликапролактаме [6] приписывалась внутримолекулярная водородная связь. Однако этот максимум существует и в ε-капролактаме, где внутримолекулярная связь исключена. В ε-капролактаме допустимы два типа водородных связей — «двойниковая» и «цепочечная», между тем мы показали, что в нем наблюдаются три максимума, характеризующие водородную связь. Этот пример подтверждает высказанное выше положение о том, что приписывать каждому максимуму свой тип связи нельзя. Сказанное подтверждается и данными других авторов [7], которые наблюдали два максимума у 3200 и 3090 см$^{-1}$ в веществе, имеющем только «двойниковую» водородную связь. Особенно убедительным примером является спектр поглощения дикетопиперазина [8]. В этом веществе рентгенографическим [9] и электронографическим методами [10] было установлено существование только «двойниковой» связи

CH_2 CH_2
OC/ \NH . . . OC/ \NH
HN\ /CO HN\ /CO
CH_2 CH_2

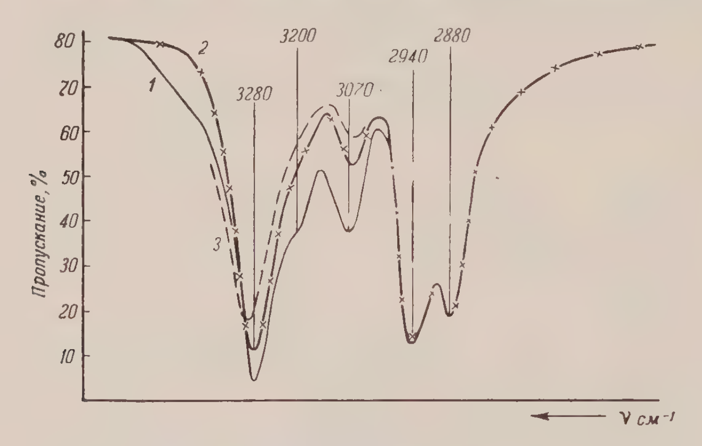


Фиг. 2. Спектры ε-капролактама: *1* — при 70°; *2* — при 20°; *3* — при — 150°; *4* — раствора ε-капролактама в CCl_4 ($c = 2{,}84$ мг/мл); *5* — — поликапролактам при 20°

Если считать, что каждому типу связей соответствует свой максимум, то здесь должна наблюдаться только одна полоса. Опыт показывает, что в дикетопиперазине [8] наблюдаются шесть примерно одинаковых максимумов, расположенных в области 2800—3400 см$^{-1}$ и отвечающих связи N—H...O. Таким образом, спектр дикетопиперазина не дает оснований приписывать максимум 3080 см$^{-1}$ в поликапролактаме к «двойниковой» водородной связи, как это было сделано ранее [6]. Шигорин и другие [4, 5, 6] исследовали изменение интенсивности NH полосы в образцах поликапролактама, имеющих различную кристалличность. Кроме того, они исследовали интенсивность этой полосы в зависимости от температуры [5]. Заметим, что выбранная при этом система оценки интенсивностей груба и может привести к ошибочным результатам в случае, если толщины сравниваемых образцов неодинаковы. Грубо оценивая интенсивности, эти авторы пришли к выводу, что в поликапролактаме в зависимости от условий его формирования возникает различное соотношение типов водо-

родных связей. С нашей точки зрения, такой вывод не является однозначным, так как различие в интенсивностях полосы NH в образцах с различной кристалличностью может быть отнесено и за счет аморфной части, увеличение которой ведет к увеличению среднего расстояния между атомами азота и кислорода в связях N — H...O. Такое истолкование было предложено нами [11] для объяснения тех изменений, которые наблюдались в спектре при переходе от кристаллического сахара к леденцу. Влияние аморфной части на спектр водородной связи было отмечено и в целлюлозе [12].

Изменение интенсивности полосы NH...с температурой также не может быть однозначно объяснено с точки зрения перехода одних типов связей в другие [5], так как эти изменения могут быть вызваны другой причиной, связанной с изменением населенности колебательных уровней водородной связи [3]. Для потверждения сказанного нами исследовался спектр ε-капролактама и поликапролактама при различных температурах. При —150° в ε-капролактаме полоса 3080 $см^{-1}$ расщепляется на две: 3075 и 3060 $см^{-1}$ (табл. 1 и фиг. 2). Подобное явление наблюдалось нами ранее в некоторых органических кристаллах [11]. В расплаве ε-капролактама наблюдается сильное изменение контура полосы NH... В кристаллическом ε-капролактаме и в поликапролактаме при переходе от +20 к —150° водородные связи не нарушаются — здесь нет перехода одних типов связи в другие; между тем интенсивность NH... колебаний и положение максимумов меняются. Так, с понижением температуры пропускание у 3200 и 3080 $см^{-1}$ в этих веществах уменьшается, пропускание же CH-колебаний остается постоянным (табл. 1). На фиг. 3 представлен спектр поглощения поликапролактама при 20, 150 и 220°. Как видно из кривых, пропускание во всех максимумах ~3280, 3200 и 3070 $см^{-1}$ с ростом температуры увеличивается. Если бы эти максимумы характеризовали различные типы водородной связи [4, 5, 6] и повышение температуры вызвало бы переход одних типов



Фиг. 3. Спектры поликапролактама: *1* — при 20°; *2* — при 150°; *3* — при 220°

связей в другие [5], то пропускание в одном максимуме должно бы расти, пропускание же в другом — уменьшаться. Опыт показывает, что последнее не наблюдается (фиг. 3).

Полученные результаты показывают, что изменение интенсивностей максимумов с температурой в данном случае не связано с переходом одних типов связей в другие. Переход одних типов связей в другие с изменением температуры в принципе возможен, однако нельзя судить о нем по наблюдаемым температурным изменениям дифференциальной интенсивности, так как эти изменения свойственны и одному типу связей, что может быть объяснено теорией Степанова [3].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что максимумы 3280, 3220 и 3080 см$^{-1}$, наблюдаемые в ε-капролактаме, характеризуют NH-колебания, включенные в водородную связь, полоса 3400 см$^{-1}$, наблюдаемая в ε-капролактаме, растворенном в четыреххлористом углероде, относится к колебаниям свободных NH-групп.

2. Исследовано влияние температуры на интенсивности и положения максимумов, характеризующих водородную связь в ε-капролактаме и поликапролактаме.

3. Показано, что сделанный некоторыми авторами [4, 5, 6] вывод о существовании в поликапролактаме трех типов водородных связей неубедителен.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
14. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Ландсберг и Ф. С. Барышанская, Изв. АН СССР, сер. физ. 10, 509, (1946).
2. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, 2, Гостехиздат, 1949, гл. 26.
3. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, ЖФХ, 24, 1158 (1950).
4. Н. В. Михайлов, Д. Н. Шигорин и С. П Макарьева, ДАН, 87, № 6, 1009 (1952).
5. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, и С. П. Макарьева, ДАН, 94, № 4, 717 (1954).
6. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов и С. П. Макарьева, ДАН, 97, № 4, 711 (1954).
7. S. Mizushima, T. Simanoti, S. Nagakura, K. Kuratani, M. Tsuboi, H. Baba, O. Fujioka, J. Am. Chem. Soc., 72, 3490 (1950).
8. E. J. Ambrose, A. Elliot, R. B. Temple, Proc. Roy. Soc. A 206, 192 (1951)
9. R. B. Corey, J. Am. Chem. Soc., 60, 1598 (1938).
10. В. К. Вайнштейн, ДАН, 99, 81 (1954).
11. В. Н. Никитин и Н. Г. Ярославский, ДАН, 77, № 6, 1015 (1951).
12. H. I. Marrinan and J. Mann, J. Appl. Chem., 4, 204 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 87. О СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДАХ, СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ ОСТАТКИ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ

В одном из предыдущих сообщений нами были описаны смешанные полиамиды, получаемые в результате реакции ε-капролактама с солями дикарбоновых кислот и гексаметилендиамина. При этом применялись соли гексаметилендиамина с адипиновой, азелаиновой или себациновой кислотами [1]. Было найдено, что температуры плавления исследованных бинарных систем имеют минимум, приходящийся на продукт, получаемый из исходной смеси, содержащей 80 мол. % ε-капролактама и 20% соли дикарбоновой кислоты с гексаметилендиамином. В противоположность этому исследованные нами ранее бинарные системы из солей гексаметилендиамина с дикарбоновыми кислотами имели минимум температур плавления для продуктов, содержащих 60 мол. % соли дикарбоновой кислоты с большим числом метиленовых групп [2].

Нами был также рассмотрен механизм реакции образования смешанных полиамидов из систем, содержащих ε-капролактам и соль диамина с дикарбоновой кислотой, и показано, что в зависимости от соотношения исходных веществ и глубины реакции имеет место одновременное протекание как полимеризационных, так и поликонденсационных превращений, причем на последних этапах реакции процесс полимеризации практически не играет роли и образование макромолекул полиамида происходит главным образом в результате поликонденсационных реакций [1].

Было интересно выяснить, в какой мере все закономерности, найденные для бинарных систем, содержащих ε-капролактам, сохраняют свое значение в случае применения других аминокислот. С этой целью нами были исследованы системы, содержащие ω-аминоэнантовую кислоту, ω-аминопеларгоновую кислоту и ω-аминоундекановую кислоту в качестве одного из компонентов исходной реакционной смеси. Вторым компонентом в этих системах являлась соль гексаметилендиамина с одной из нижеуказанных дикарбоновых кислот, а именно: адипиновой, азелаиновой или себациновой. Кроме того, в случае аминоэнантовой кислоты были исследованы бинарные системы, состоящие из двух аминокислот. Исходными продуктами в этом случае являлись капролактам и аминоэнантовая кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения опытов и исследование свойств образующихся полиамидов в данной работе такая же, как и описанная ранее [2].

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ

Исходные продукты имели следующие константы: ω-аминоэнантовая кислота имела т. пл. 187—188° (в литературе для ω-аминоэнантовой кислоты указана т. пл. 186° [3]); ω-аминопеларгоновая кислота имела т. пл. 189—190° (в литературе указана т. пл. 190° [4]); ω-аминоундекановая кис-

Таблица

Изменение температур плавления исследованных бинарных систем в зависимости от состава в °С

Назв. исх. веществ **	Соотношение исходных веществ *							
	1,0/0,0	0,8/0,2	0,6/0,4	0,4/0,6	0,3/0,7	0,2/0,8	0,1/0,9	0,0/1,0
АГ/Эк	250—252	236—237	208—210	173—176	—	185—186	204—205	225—230
АзГ/Эк	205—208	200—202	180—182	190—192	—	204—206	213—215	225—230
СГ/Эк	210—212	208—210	182—185	167—169	—	192—195	211—212	225—230
Кл/Эк	215—217	188—190	158—160	173—176	—	200—206	210—215	225—230
АГ/Пк	250—252	232—236	206—209	170—173	156—158	161—165	—	203—206
АзГ/Пк	205—208	192—195	171—173	157—160	160—162	173—176	190—193	203—206
СГ/Пк	210—212	195—197	180—187	165—166	160—162	160—163	180—183	203—206
Кл/Пк	215—217	175—180	130—135	150—155	—	176—182	190—195	203—206
АГ/Ук	250—252	235—236	210—220	170—175	158—160	150—158	165—176	183—185
АзГ/Ук	205—208	195—197	160—162	138—140	135—139	142—149	—	183—184
СГ/Ук	210—212	200—205	180—183	150—159	139—146	145—148	—	183—185

* Соотношение исходных веществ указано в молярных долях. В числителе и знаменателе имеются в виду вещества, указанные соответственно в графе «Название исходных веществ».

** Принятые сокращения: А — адипиновая кислота; Аз — азелаиновая кислота; С — себациновая кислота; Г — гексаметилендиамин; Эк — ω-аминоэнантовая кислота; Пк — ω-аминопеларгоновая кислота; Ук — ω-аминоундекановая кислота; Кл — ε-капролактам.

лота имела т. пл. 185—186° (в литературе указана т. пл. 186—187° [5]). Остальные исходные продукты, применявшиеся в данной работе, имели константы, указанные ранее [1].

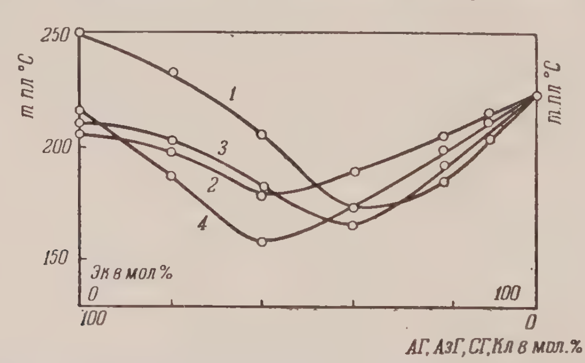
ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Смешанные полиамиды, полученные нами при поликонденсации указанных выше исходных соединений, содержавшие в качестве одного из компонентов ω-аминокарбоновую кислоту, представляют собой белые непрозрачные роговидные продукты. При вытягивании в расплавленном состоянии они легко образуют волокна, которые обладают способностью к вытяжке в холодном состоянии; они легко растворяются в феноле, крезоле, крепких минеральных кислотах, муравьиной кислоте и в этиловом спирте. Растворимость их изменяется в значительных размерах в зависимости от соотношения исходных компонентов. Наибольшей растворимостью в каждой системе обладают продукты, имеющие наименьшую температуру плавления. Изменение температур плавления исследованных продуктов в зависимости от содержания того или иного компонента приведено в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из данных таблицы, температуры плавления систем, содержащих в качестве одного из исходных веществ аминокислоту, изменяются, проходя через минимум. Положение минимума не является постоянным, а несколько колеблется в зависимости от природы исходных веществ и падает на продукты, содержащие 0,6—0,8 моля ω-аминокарбоновой кислоты. Общий характер изменения температур плавления примерно такой же, как и в случае описанных ранее бинарных систем, содержащих ε-капролактам [1], как это хорошо видно из кривых, где приведено изменение температур плавления исследованных систем в зависимости от их состава.

В случае систем, содержащих в качестве исходного компонента ω-аминоэнантовую кислоту и соль гексаметилендиамина с дикарбоновой кислотой (фиг. 1), можно отметить, что система СГ—Эк имеет наиболее низкую температуру плавления у продукта, полученного при соотноше-

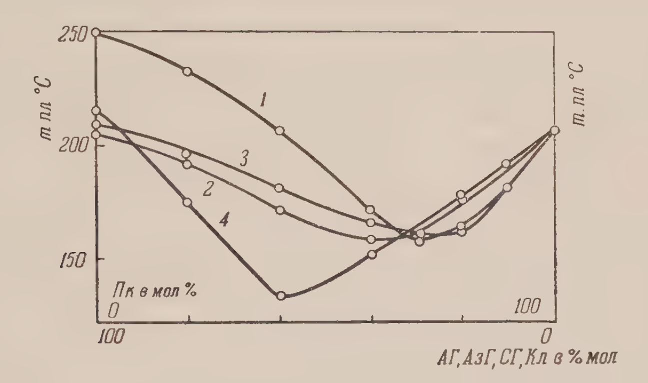


Фиг. 1. Изменение температур плавления полиамидов, содержащих ω-аминоэнантовую кислоту, в зависимости от состава: *1* — система АГ—Эк; *2* — система АзГ—Эк; *3* — система СГ—Эк; *4* — система Кл-Эк

нии исходных веществ, соответствующем 0,6 моля ω-аминоэнантовой кислоты (фиг. 1, кривая *3*). Положение минимума у систем АГ—Эк и СГ—Эк лежит при содержании 0,6 молей ω-аминоэнантовой кислоты (см. фиг. 1, кривые *1*, *3*). В отличие от этого система, содержащая нечетную азелаи-

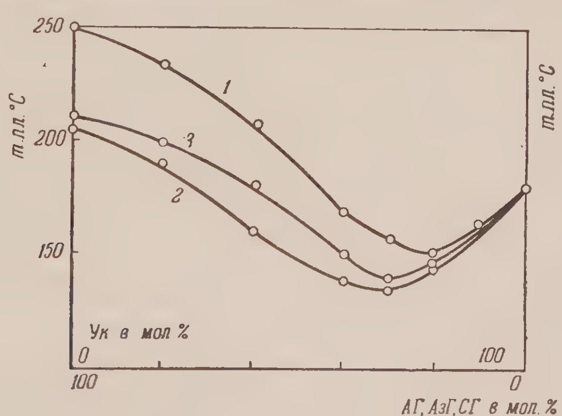
новую кислоту, имеет минимум при соотношении 0,4 моля ω-аминоэнантовой кислоты (фиг. 1, кривая *2*) и в этом отношении приближается к системе Кл—Эк (фиг. 1, кривая *4*).

В случае систем, содержащих ω-аминопеларгоновую кислоту, наименьшая температура плавления имеется в системе АзГ—Пк (фиг. 2, кри-



Фиг. 2. Изменение температур плавления полиамидов, содержащих ω-аминопеларгоновую кислоту, в зависимости от состава: *1* — система АГ—Пк; *2* — система АзГ—Пк; *3* — система СГ—Пк; *4* — система Кл—Пк

вая *2*). В системе, полученной из ω-аминопеларгоновой кислоты, минимум температур плавления в случае систем, содержащих АГ и СГ, приходится на продукты, содержащие 0,7 моля ω-аминопеларгоновой кислоты (фиг. 2, кривые *1* и *3*). Система, включающая АзГ, имеет минимум у продукта, содержащего 0,6 моля ω-аминопеларгоновой кислоты (фиг. 2, кривая *2*). Система Кл—Пк отличается тем, что имеет минимум при содержании ω-аминопеларгоновой кислоты 0,4 моля (фиг. 2, кривая *4*).



Фиг. 3. Изменение температур плавления полиамидов, содержащих ω-аминоундекановую кислоту, в зависимости от состава: *1* — система АГ—Ук; *2* — система АзГ—Ук; *3* — система СГ—Ук

В случае систем, содержащих ω-аминоундекановую кислоту, наиболее низкой температурой плавления обладает система АзГ—Ук (фиг. 3, кривая *2*). В случае системы, содержащей АГ, минимум падает на продукты с 0,8 моля ω-аминоундекановой кислоты (фиг. 3, кривая *1*). В случае же систем АзГ—Ук и СГ—Ук минимум приходится на продукт, содержащий 0,7 моля ω-аминоундекановой кислоты (фиг. 3, кривые *2* и *3*).

Можно отметить как общую тенденцию, что температуры плавления

понижаются в соответствии с количеством метиленовых групп, находящихся в цепи исходных продуктов. Так, температуры плавления систем, содержащих ω-аминоэнантовую кислоту, лежат выше, чем температуры плавления систем, полученных из ω-аминопеларгоновой кислоты. Системы, полученные из ω-аминоундекановой кислоты, имеют еще более низкую температуру плавления. Эта зависимость уже отмечалась нами ранее при рассмотрении связи между свойствами и строением полиамидов [6].

В заключение выражаем признательность Р. Х. Фрейдлиной и Л. И. Захаркину за любезно предоставленные в наше распоряжение образцы аминокислот.

ВЫВОДЫ

Исследованы бинарные системы смешанных полиамидов, образованные из ω-аминоэнантовой, ω-аминопеларгоновой или ω-аминоундекановой кислоты, и соли гексаметилендиамина с такими дикарбоновыми кислотами, как адипиновая, азелаиновая или себациновая.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18. VIII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 372.
2. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе., Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163.
3. C. Zempein, Z. Csuras, Ber. 62, 2124 (1929).
4. Helv. 35, 53 (1952).
5. D. D. Coffman, W. L. Cox, E. L. Martin, W. E. Mochel, F. J. Van Natta J. Polymer Sci., 3, 85 (1948).
6. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, ДАН, 97, 261 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

В. В. КОРШАК и Г. Н. ЧЕЛНОКОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 88. О ПОЛИАМИДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОСТЫЕ ЭФИРНЫЕ СВЯЗИ В ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Полиамиды, содержащие простые эфирные связи в цепи макромолекулы, представляют класс соединений, весьма мало исследованных. В научной литературе имеются некоторые данные о полиамидах этого типа. Так, Хилл [1] упоминает в своей статье о полиамиде, полученном из пентаметилендиамина и дигликолевой кислоты. Указания на получение полиамидов из дикарбоновых кислот и диаминов, содержащих в своей молекуле простые эфирные связи, имеются в ряде патентов, которые рассмотрены в статьях Соммерса [2].

Поскольку полиамиды, содержащие простые эфирные связи в цепи макромолекулы, представляют интерес не только как новые представители класса полиамидов, но имеют принципиальное значение для изучения зависимости между строением полимера и его свойствами, нами было предпринято получение некоторых соединений этого типа. Введение простой эфирной связи в звенья макромолекул полиамида должно увеличить гибкость этих макромолекул и привести к изменению свойств полимера в сторону повышения растворимости и гидрофильности, поэтому представляло большой интерес выяснение влияния простой эфирной связи также в зависимости от того, находится ли она в остатке диамина или же в остатке дикарбоновой кислоты. Учитывая эти соображения, мы применяли исходные вещества, содержащие эфирный кислород как в молекуле диамина так и в молекуле дикарбоновой кислоты. При этом, помимо однородных полиамидов, т. е. полученных из одного диамина и одной дикарбоновой кислоты, нами были получены также и смешанные полиамиды, т. е. сополимеры, полученные из нескольких исходных компонентов одновременно.

Получены такие полиамиды из солей ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля с адипиновой, азелаиновой, себациновой и терефталевой кислотами, а также из соли гексаметилендиамина с дигликолевой кислотой. Кроме того, была проведена поликонденсация двухкомпонентных систем, взятых в различных соотношениях. Были исследованы две системы: ε-капролактам и соль адипиновой кислоты с ди-(γ-аминопропиловым) эфиром этиленгликоля, а также соль адипиновой кислоты с гексаметилендиамином и с ди-(γ-аминопропиловым) эфиром этиленгликоля.

Методика проведения реакции поликонденсации применялась такая же, как и ранее [3]. У полученных полиамидов определялась температура плавления и растворимость в различных растворителях. В табл. 1 приведены полученные результаты.

Полученные полиамиды представляют собой твердые гибкие продукты, растворимые в крезоле и соляной кислоте. Все они, кроме полиамида из терефталевой кислоты, растворяются в этиловом спирте или метилцеллозольве при нагревании. При охлаждении этих растворов растворенный полиамид почти полностью выпадает в осадок. Эти же полиамиды слегка растворимы в горячей воде.

Таблица 1

Свойства полученных полиамидов

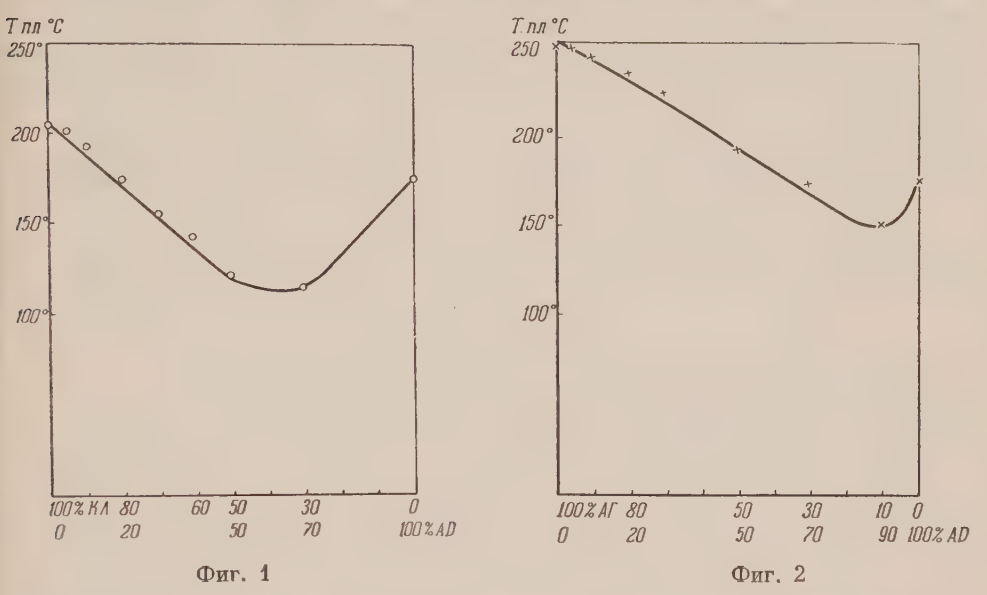
Наименование исходных продуктов		Свойства полученных продуктов			
дикарбоновой кислоты	диамина	т. пл. в °С*	вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле	внешний вид	растворимость
Дигликолевая	Гексаметилендиамин	75—78	0,57	Твердый	Растворяется в крезоле и в соляной кислоте. При нагревании растворяется в спирте; при охлаждении спиртового раствора почти полностью выпадает в осадок
Адипиновая	Ди-(γ-аминопропиловый) эфир этиленгликоля	175—180	0,40	То же	Растворяется в горячем спирте; при охлаждении раствора полностью выпадает в осадок. Слегка растворим в горячей воде
Азелаиновая	То же	127—130	0,59	» »	То же
Себациновая	» »	157—160	0,75	» »	» »
Терефталевая	» »	236—240	0,57	» »	Растворяется в крезоле и соляной кислоте

* Температура плавления в данном случае измерялась следующим образом: кусочек полимера, примерные размеры которого в миллиметрах 3 × 3 × 1, помещался в пробирку и сверху заливался слоем (примерно 10 мм) парафина так, чтобы ртутный шарик термометра, помещенного в пробирку, был полностью закрыт парафином. Пробирка помещалась в глицериновую баню, нагревание которой проводилось с таким расчетом, чтобы температура внутри пробирки поднималась со скоростью 1° в минуту. За температуру плавления принимался интервал температур, вначале которого образец полимера начинал деформироваться (при надавливании термометром) и в конце которого образец начинал вытягиваться в нити.

Введение атома кислорода в цепь полиамида приводит к значительному понижению температуры плавления, которое мы и наблюдаем у синтезированных нами полиамидов, по сравнению с полиамидами, не содержащими кислорода, но имеющими то же самое число атомов в звене. Так, например, полиамид, полученный из глутаровой кислоты и гексаметилендиамина, плавится при температуре 220°, т. е. на 145° выше, чем полиамид из дигликолевой кислоты и гексаметилендиамина. Точно так же полиамид из декаметилендиамина и адипиновой кислоты плавится при 230°, а полиамид из ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля и адипиновой кислоты плавится при 175—180°, т. е. на 55° ниже. Полиамид из декаметилендиамина и себациновой кислоты плавится при 194°, а полиамид из ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля и себациновой кислоты плавится при 157—160°, т. е. на 37° ниже. Особенно наглядно то обстоятельство, что влияние эфирного кислорода оказывается различным в зависимости от того, входит ли он в состав дикарбоновой кислоты или диамина. Так, полиамид из дигликолевой кислоты и гексаметилендиамина плавится гораздо ниже, чем полиамид из адипиновой кислоты и ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля, хотя у последнего звено более длинное и содержит два атома кислорода, а не один, как у дигликолевой кислоты. Как показывает пример полиэфиров, исследованных одним из нас совместно с Виноградовой [4], введение каждого нового атома кислорода приводит к пропорциональному понижению температуры плавления полимера. Точно так же удлинение звена макромолекулы за счет введения метиленовых групп приводит к понижению температуры плавления, как это легко заметить даже

на примере полиамидов, приведенных в данной работе. Так, полиамид из себациновой кислоты и ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля, имеющий звено более длинное на четыре метиленовых группы, чем полиамид из адипиновой кислоты и ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля, плавится ниже на 18°.

Таким образом, имеется существенное различие между влиянием простого эфирного кислорода и метиленовой группы. Как было показано од-



Фиг. 1

Фиг. 2

ним из нас совместно с Фрунзе [5], температура плавления полиамидов, не содержащих эфирных связей в цепи макромолекулы, зависит от отношения общего числа метиленовых групп в звене к числу амидных групп, в случае

Таблица 2

Изменение свойств смешанных полиамидов системы Кл—АД

Количество капролактама в вес. %	Количество соли АД в вес. %	Т. пл. полиамида в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полиамида в крезоле
100	0	207—217	0,55
95	5	202—210	0,70
90	10	196—205	0,73
80	20	178—193	0,73
70	30	155—175	0,72
60	40	145—160	0,34
50	50	123—130	0,43
30	70	115—125	0,45
0	100	175—180	0,40

полиамидов из дикарбоновых кислот и диаминов с четным числом атомов углерода в молекуле или же в случае полиамидов из дикарбоновых кислот или диаминов с нечетным числом атомов углерода в молекуле от отношения числа метиленовых групп к числу водородных связей. Причем не имеет никакого значения то обстоятельство, где находятся эти метиленовые группы — в молекуле дикарбоновой кислоты или в молекуле диамина. Как мы видели на примере полиамидов, описанных в данной работе, имеется существенное отличие между свойствами полиамидов,

содержащих эфирную связь в молекуле дикарбоновой кислоты или диамина. Эфирная связь в молекуле дикарбоновой кислоты является значительно более эффективной, так как она вызывает более сильное понижение температуры плавления, чем даже две эфирные связи в молекуле диамина.

Кроме однородных полиамидов, нами были получены смешанные полиамиды из ε-капролактама и соли АД [соль адипиновой кислоты и ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля] при изменении соотношения исходных веществ от 1 : 0 до 0 : 1. Изменение температур плавления и удельные вязкости растворов полученных смешанных полиамидов приведено в табл. 2.

Полученные продукты представляют твердые, почти бесцветные, похожие на рог, материалы, легко образующие в расплавленном состоянии волокна, которые способны вытягиваться в холодном состоянии. Изменение температур плавления смешанных полиамидов проходит через минимум, как это показано на фиг. 1.

Таблица 3

Изменение свойств смешанных полиамидов системы АГ—АД

Количество соли АГ в вес. %	Количество соли АД в вес. %	Т. пл. полиамида в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле
100	0	250	—
95	5	250—260	0,34
90	10	243—250	0,42
80	20	235—240	0,49
70	30	225—231	0,70
50	50	193—200	0,45
30	70	173—183	—
10	90	150—160	—
0	100	175—180	0,40

Далее нами была исследована система АГ — АД. Изменение температур плавления и вязкости крезольных растворов смешанных полиамидов показаны в табл. 3 и на фиг. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дигликолевая кислота. Дигликолевая кислота была получена из монохлоруксусной кислоты при нагревании с водным раствором окиси бария [6]. Выход 71% от теорет.; т. пл. 143,5—144° (из воды).

Соль дигликолевой кислоты и гексаметилендиамина. 20 г дигликолевой кислоты растворяют в 70 мл 80%-ного этилового спирта и добавляют раствор 19,2 г гексаметилендиамина (10%-ный избыток) в 5 мл 80%-ного этилового спирта. Раствор фильтруют через стеклянный фильтр и оставляют стоять. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают на фильтре этиловым спиртом; т. пл. 165—166°. Выход 70% от теорет.

Соль терефталевой кислоты и ди-(γ-аминопропилового)эфира этиленгликоля. 26 г ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля (0,148 мол.), 31 г терефталевой кислоты (0,187 мол.) и 200 мл этилового спирта нагревают до кипения в круглодонной колбе с обратным холодильником на водяной бане ~40 мин. К горячему раствору прибавляют 20 мл воды для растворения соли и фильтруют в горячем состоянии от нерастворившейся терефталевой кислоты. Осадок кипятят в течение 10 мин. с небольшим количеством воды и после фильтрования добавляют к основному

фильтрату. После охлаждения раствора образовавшуюся соль высаживают равным объемом ацетона. После двух перекристаллизаций из этилового спирта получают кристаллы с т. пл. 208—209°. Выход 40% от теорет.

Соль адипиновой кислоты и ди-(γ-аминопропилового)-эфира этиленголиколя. 8,3 г адипиновой кислоты растворяют в 20 мл этилового спирта при нагревании и добавляют постепенно 10 г ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля. После охлаждения и некоторого стояния выпадают кристаллы соли, которые отфильтровывают, перекристаллизовывают из спирта и сушат на воздухе; кристаллы с т. пл. 119—120°; выход 66% от теорет.

Соль азелаиновой кислоты и ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля. Получена так же, как и предыдущая; т. пл. 114—115°.

Соль себациновой кислоты и ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля. Получена так же, как и предыдущая; т. пл. 147—148°.

В заключение выражаем признательность И. Н. Назарову за любезно предоставленный в наше распоряжение ди-(γ-аминопропиловый) эфир этиленгликоля.

ВЫВОДЫ

1. Получен полиамид из дигликолевой кислоты и гексаметилендиамина.
2. Получены полиамиды из ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля и следующих дикарбоновых кислот: адипиновой, азелаиновой и себациновой.
3. Получены смешанные полиамиды из ε-капролактама и соли ди-(γ-аминопропилового) эфира этиленгликоля с адипиновой кислотой, а также из солей адипиновой кислоты с гексаметилендиамином и с ди-(γ-аминопропиловым) эфиром этиленгликоля при различных соотношениях исходных веществ.
4. Установлено, что введение эфирного кислорода в цепь макромолекулы полиамида приводит к понижению температуры плавления и к повышению растворимости по сравнению с полиамидами, не содержащими простых эфирных связей и имеющими такую же длину звена.
5. Найдено, что эфирный кислород в остатке дикарбоновой кислоты вызывает значительно более сильное снижение температуры плавления полиамидов, чем эфирный кислород в остатке диамина.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18. VIII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Hill a. E. E. Walker, J. Polym. Sci. 3, 609 (1948).
2. J. A. Sommers, Brit. Rayon Silk J. 26, № 311, 64; 27, № 313, 52; 27, № 315. 43; 27, № 317, 46 (1950).
3. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. СССР, ОХН, 1955, 163.
4. В. В. Коршак и С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1097.
5. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, ДАН 97, 261 (1954).
6. R. Eichloff, Ann. 342, 121 (1905)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

В. В. КОРШАК, Т. М. ФРУНЗЕ и Т. А. ДИКАРЕВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 89. О ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ АМИНОКИСЛОТЫ

В одном из предыдущих сообщений нами были описаны трехкомпонентные системы смешанных полиамидов, полученные из таких исходных компонентов, как соль АГ, СГ, АзГ (адипиновокислый, себациновокислый и азелаиновокислый гексаметилендиамин) и ε-капролактам (Кл) в таких комбинациях: АГ—АзГ—СГ, АГ — СГ — Кл, АГ — АзГ — Кл, СГ — — АзГ — Кл [1]. Исследование свойств полученных сополимеров показало, что по мере увеличения содержания каждого из компонентов свойства их изменяются. Происходит понижение температур плавления и повышение растворимости. Наиболее низкими температурами и наилучшей растворимостью обладают продукты, составы которых лежат в средней части диаграмм состава.

Целью настоящей работы являлось изучение систем, содержащих в качестве одного из исходных компонентов ω-аминоэнантовую (Эк), ω-аминопеларгоновую (Пк) или ω-аминоундекановую (Ук) кислоты. Вторым и третьим компонентами были соли АГ, СГ, АзГ, а также ε-капролактам в различных сочетаниях. Методика проведения реакции поликонденсации и исследование полученных продуктов, а также константы исходных вещест⁻ описаны в предыдущих сообщениях [1—3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были исследованы следующие трехкомпонентные системы: АГ—АзГ—Эк, АГ—СГ—Эк, СГ—АзГ—Эк, АГ—Кл—Эк, СГ—Кл—Эк, АГ—Кл—Пк, СГ—АзГ—Ук, АГ—Кл—Ук. Кроме того, были получены продукты поликонденсации для систем: АГ—АзГ—Пк, СГ—АзГ-Пк и АГ—АзГ—Ук. Для последних трех систем мы не проводили получения и исследования продуктов, отвечающих всем точкам диаграмм состава, а были получены лишь отдельные продукты, отвечающие средним соотношениям, взятым как наиболее характерные, с целью получения общего представления о свойствах продуктов этих трехкомпонентных систем. Температуры плавления полученных нами продуктов, содержащих ω-аминоэнантовую кислоту, и их состав приведены в табл. 1.

Температуры плавления продуктов, полученных с участием ω-аминопеларгоновой и ω-аминоундекановой кислот, приведены в табл. 2.

Полученные полиамиды представляют собой твердые рогообразные непрозрачные продукты. В расплавленном состоянии они легко вытягиваются в нити, обладающие способностью к холодной вытяжке. Полученные продукты хорошо растворяются в феноле, крезоле, муравьиной кислоте, крепких минеральных кислотах. Некоторые из них растворяются в этиловом спирте.

Таблица 1

Температуры плавления трехкомпонентных сополимеров*, содержащих в качестве одного из исходных продуктов аминоэнантовую кислоту, в °C

АГ—АзГ—Эк	АГ—СГ—Эк	СГ—АзГ—Эк	АГ—Кл—Эк	СГ—Кл—Эк
198—201 / 60—20—20	200—203 / 60—20—20	182—184 / 60—20—20	182—183 / 60—20—20	154—156 / 60—20—20
174—179 / 40—40—20	178—180 / 40—40—20	165—166 / 40—40—20	152—153 / 40—40—20	135—137 / 40—40—20
162—168 / 20—60—20	174—175 / 20—60—20	171—173 / 20—60—20	155—160 / 20—60—20	150—152 / 20—60—20
173—180 / 50—10—40	181—182 / 50—10—40	172—174 / 50—10—40	— / 50—10—40	145—147 / 50—10—40
164—166 / 30—30—40	147—154 / 30—30—40	176—178 / 30—30—40	135—137 / 30—30—40	135—142 / 30—30—40
180—182 / 10—50—40	153—160 / 10—50—40	186—188 / 10—50—40	133—135 / 10—50—40	133—140 / 10—50—40
184—186 / 25—25—50	161—162 / 25—25—50	191—192 / 30—10—60	177—180 / 30—10—60	175—178 / 30—10—60
165—178 / 30—10—60	171—174 / 30—10—60	190—192 / 20—20—60	173—175 / 20—20—60	171—173 / 20—20—60
189—191 / 20—20—60	180—181 / 20—20—60	194—196 / 10—30—60	168—170 / 10—30—60	163—166 / 10—30—60
194—196 / 10—30—60	187—188 / 10—30—60	206—210 / 10—10—80	154—156 / 25—25—50	149—152 / 25—25—50
209—210 / 10—10—80	202—203 / 10—10—80	186—187 / 25—25—50	147—150 / 35—35—30	126—130 / 35—35—30
	171—175 / 35—35—30	170—172 / 35—35—30	149—151 / 25—50—25	145—147 / 25—50—25

* 1. Принятые обозначения: АГ — соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина; АзГ — соль азелаиновой кислоты и гексаметилендиамина; СГ — соль себациновой кислоты и гексаметилендиамина; Кл — ε-капролактам; Эк — ω аминоэнантовая кислота.

2. В знаменателе указаны весовые проценты исходных веществ в том же порядке, как и в первой графе таблицы; в числителе указаны температуры плавления полученных продуктов в °C.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение температуры плавления в зависимости от состава исследованных нами систем показано на фиг. 1—8, где приведены диаграммы тройных систем исследованных нами сополимеров. Общий характер зависимости, наблюдаемый в исследованных системах, в общем такой же, как и в системах, исследованных нами ранее. Наиболее низкие температуры плавления наблюдаются большей частью у продуктов, имеющих наиболее «средний» состав. Интересно отметить, что, так же как и ранее, имеет место сдвиг областей, ограничиваемых изотермой, в сторону нечетных и более длинных компонентов, как это можно видеть на приведенных выше диаграммах.

В случае систем, содержащих ω-аминоэнантовую кислоту и соли дикарбоновых кислот, обращает на себя внимание то обстоятельство, что наиболее низкой температурой плавления обладают продукты, относящиеся

Таблица 2

Температуры плавления смешанных полиамидов, полученных с участием ω-аминопеларгоновой или ω-аминоундекановой кислот

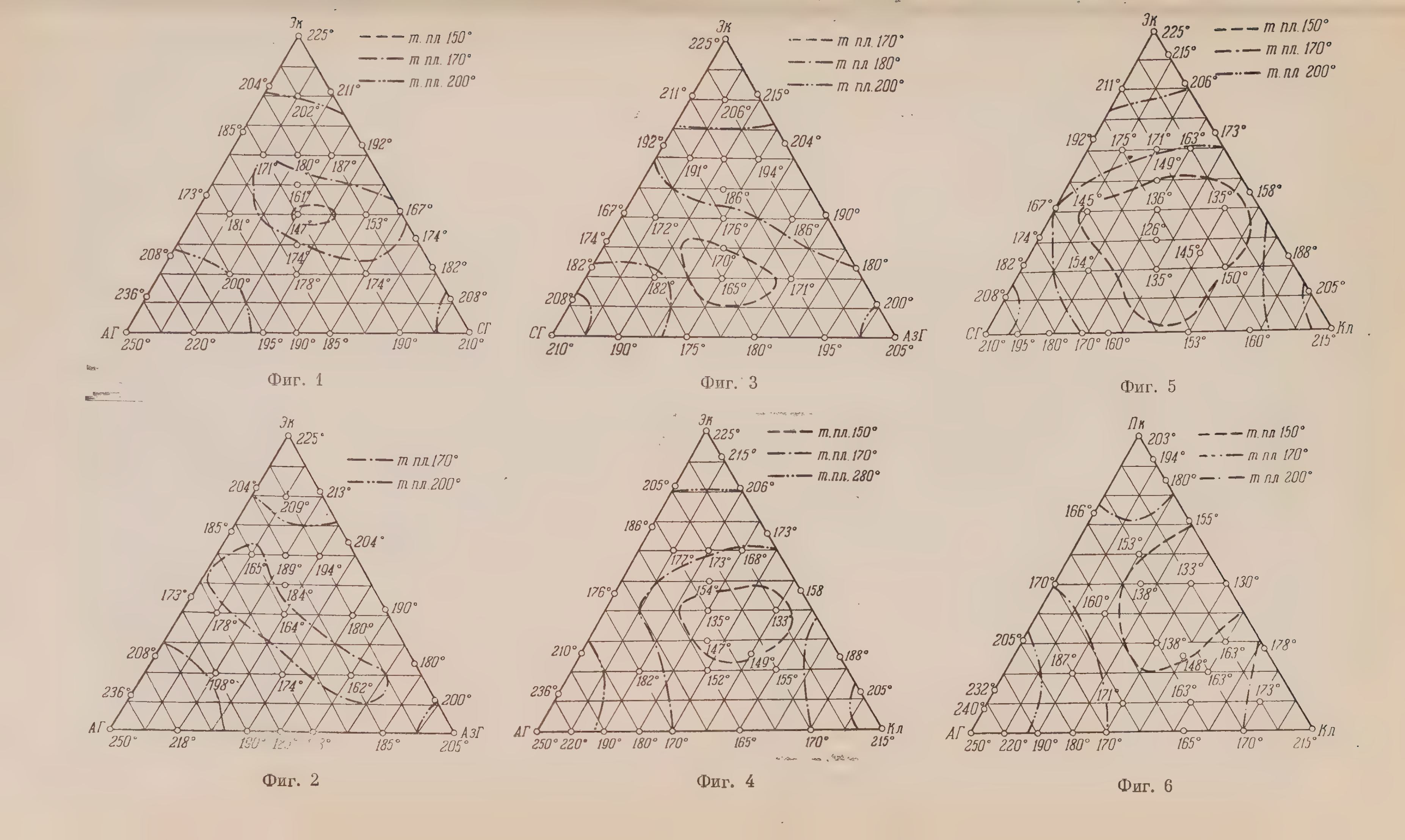
Наименование исходных компонентов *					
АГ—Кл—Пк	СГ—АзГ—Ук	АГ—Кл—Ук	АГ—АзГ—Пк	СГ—АзГ—Пк	АГ—АзГ—Ук
187—193 / 60—20—20	185—187 / 60—20—20	185—187 / 60—20—20	170—171 / 50—10—40	165—166 / 50—10—40	185—189 / 50—10—40
163—169 / 40—20—40	167—169 / 40—20—40	147—150 / 40—20—40	155—156 / 30—30—40	149—150 / 30—30—40	147—152 / 30—30—40
153—160 / 20—20—60	178—180 / 20—20—60	135—140 / 20—20—60	157—158 / 10—50—40	148—149 / 10—50—40	139—143 / 10—50—40
171—175 / 50—40—10	160—168 / 50—40—10	160—167 / 50—40—10	155—156 / 25—25—50	142—143 / 25—25—50	140—147 / 25—25—50
138—153 / 30—40—30	146—148 / 30—40—30	134—155 / 30—40—30			160—163 / 20—60—20
138—143 / 25—25—50	146—148 / 10—50—40	126—131 / 25—25—50			
133—146 / 10—40—50	125—133 / 25—25—50	142—144 / 10—40—50			
148—153 / 25—50—25	145—151 / 30—10—60	142—144 / 25—50—25			
163—165 / 30—60—10	141—148 / 20—20—60	168—173 / 30—60—10			
163—165 / 20—60—20	139—145 / 10—30—60	156—159 / 20—60—20			
163—165 / 10—60—30	168—170 / 10—10—80	168—180 / 10—60—30			
173—177 / 10—80—10		182—187 / 10—80—10			

* 1. Сокращения приняты те же, что и в табл. 1. Кроме того, Пк — ω-аминопеларгоновая кислота; Ук — ω-аминоундекановая кислота.

2. В знаменателе указаны весовые проценты исходных веществ в том же порядке, как и в первой графе таблицы, в числителе указаны температуры плавления полученных продуктов в °С.

к системе АГ—СГ—Эк (фиг. 1). Это относится к составам, лежащим в средней части диаграммы. Область продуктов, ограниченная изотермой 170° на всех трех диаграммах (фиг. 1, 2, 3) имеет различный вид. Эта область в системе АГ—СГ—Эк (фиг. 1) сдвинута в сторону более длинного компонента, т. е. себациновой кислоты. В системе АГ—АзГ—Эк (фиг. 2) эта область сдвинута в сторону адипиновой кислоты, что представляет известную аномалию по сравнению с прежними наблюдениями. В системе СГ—АзГ—Эк (фиг. 3) эта область сдвинута в сторону более длинного компонента и в этом отношении соответствует прежним наблюдениям.

Системы, содержащие, наряду с ω-аминоэнантовой кислотой, также ε-капролактам, сильно отличаются от предыдущих. Продукты, отвечающие средним составам этих систем, имеют более низкие температуры плавления. Из двух исследованных систем этого типа система СГ—Кл—Эк (фиг. 5) имеет более низкую минимальную температуру плавления, равную 125°, и более широкую область, охватываемую изотермой продуктов, плавящихся при 150°, чем система АГ—Кл—Эк (фиг. 4). В последней системе продукт с наиболее низкой температурой плавления плавится при



Фиг. 1

Фиг. 2

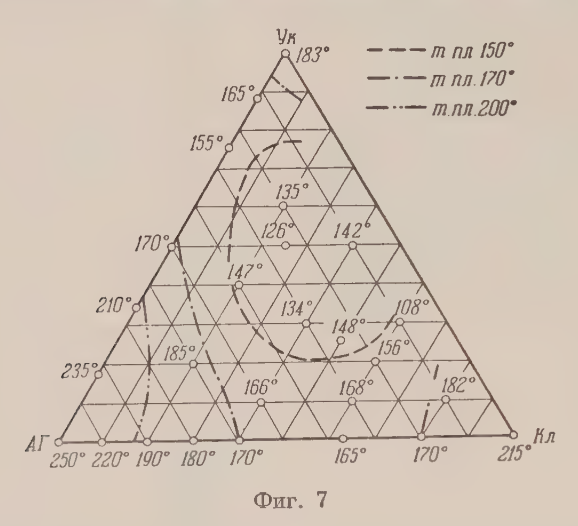
Фиг. 3

Фиг. 4

Фиг. 5

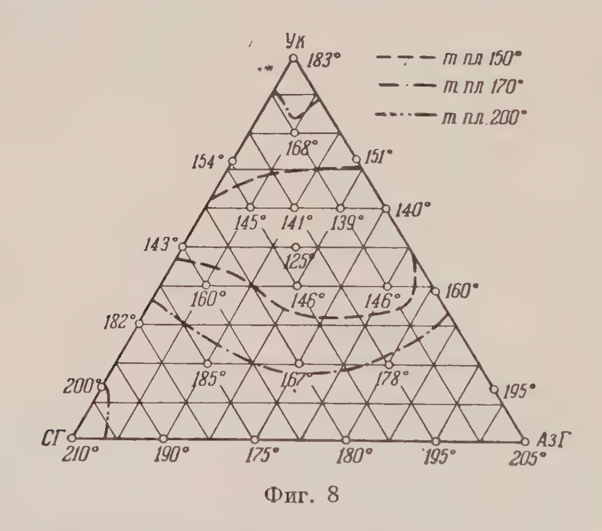
Фиг. 6

133° и область продуктов, ограниченная изотермой 150°, гораздо меньше. Это же относится и к области продуктов, ограниченной изотермой 175°. В системе АГ—Кл—Пк (фиг. 6) область продуктов, ограниченная изотермой 150°, сдвинута в сторону аминокислот. Область продуктов, ограниченная изотермой 170°, занимает значительную часть диаграммы. В случае



Фиг. 7

системы АГ—Кл—Ук (фиг. 7) область продуктов, ограниченная изотермой 150°, также сдвинута в сторону аминокислот. Область продуктов, ограниченная изотермой 170°, также весьма велика. В системе СГ—АзГ—Ук



Фиг. 8

(фиг. 8) наблюдается несколько иная картина. Область продуктов, ограниченная изотермой 150°, сдвинута к ω-аминоундекановой кислоте и несколько деформирована в сторону азелаиновой кислоты.

Наиболее низкие температуры плавления из числа исследованных систем имеют продукты, плавящиеся при температуре 125—126°, лежащие в средней части следующих систем: СГ—Кл—Эк, АГ—Кл—Ук и СГ—АзГ—Ук. Если сравнить между собой аналогичные системы, содержащие различные аминокислоты: СГ—АзГ—Эк, СГ—АзГ—Пк и СГ—АзГ—Ук, то оказывается, что с увеличением длины аминокислоты температуры плавления продуктов аналогичных составов понижаются. То же самое относится и к системам АГ—СГ—Эк, АГ—СГ—Пк и АГ—СГ—Ук.

В заключение выражаем признательность Р. Х. Фрейдлиной и Л. И. Захаркину за любезно предоставленные в наше распоряжение аминокислоты.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы тройные системы смешанных полиамидов, содержащих в качестве исходных веществ ω-аминоэнантовую, ω-аминопеларгоновую или ω-аминоундекановую кислоты и соль гексаметилендиамина с адипиновой, азелаиновой или себациновой кислотами, а также ε-капролактам в различных комбинациях.

2. Найдено, что наиболее низкие температуры плавления и наилучшая растворимость характерны для продуктов, имеющих средние составы и находящихся в центральной части диаграмм.

3. Найдено, что области, ограничиваемые изотермами, сдвинуты в сторону нечетных компонентов, а также компонентов, имеющих более длинную молекулу по сравнению с остальными.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18. VIII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 558.
2. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 163.
3. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 372; **1956**, 98.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

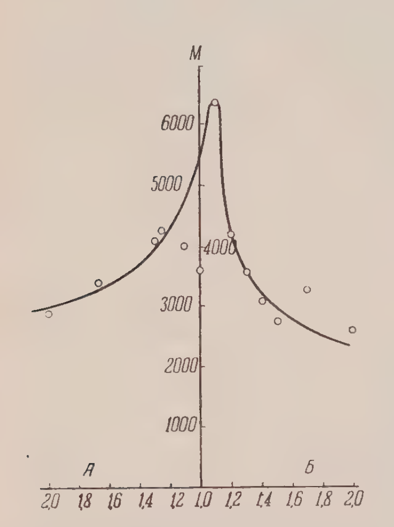
1956, № 1

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК, М. А. АНДРЕЕВА
и А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 90. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 1,2-ДИХЛОРЭТАНА С ТЕТРАЛИНОМ

В одном из предыдущих сообщений [1] было показано, что поликонденсация 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом протекает при невысокой концентрации катализатора как поликонденсация бифункциональных соединений, несмотря на то, что потенциальная функциональность *о*-дихлорбензола равна четырем. Желая выяснить, являются ли найденные закономерности поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом общими для дизамещенных производных бензола, потенциальная функциональность которых при реакции алкилирования в присутствии хлористого алюминия равна четырем, мы предприняли изучение поликонденсации 1,2-дихлорэтана с тетралином. Тетралин можно рассматривать как диалкильное производное бензола, в котором алкильные заместители находятся в ортоположении.



Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с тетралином: *М* — молекулярный вес; *А* — молярное соотношение «дихлорэтан : тетралин»; *Б* — молярное соотношение «тетралин:дихлорэтан»

Для выяснения влияния соотношения исходных веществ на выход и молекулярный вес получаемого полимера (политетралиленэтила) была проведена серия опытов, в которых количества тетралина и хлористого алюминия оставались постоянными, а количество дихлорэтана изменялось в широких пределах; постоянными были также температура и продолжительность реакции. Концентрация хлористого алюминия составляла 10 мол. % от тетралина. Методика проведения поликонденсации была такая же, как и ранее [2, 3], с тем отличием, что разбавление продуктов поликонденсации после разложения разбавленной соляной кислотой проводилось не бензолом, а дихлорэтаном. После отгонки дихлорэтана от раствора продуктов поликонденсации отгоняли под вакуумом тетралин и затем отгоняли 1,2-ди-(β-тетралил)этан при 150—230° (1—2 мм). Остаток от перегонки никакой обработке не подвергали. Для определения молекулярного веса небольшое количество полимера переосаждали из бензольного раствора метиловым спиртом. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на фигуре. Полученный политетралиленэтил является твердым хрупким веществом.

Из табл. 1 и фигуры видно что при уменьшении соотношения «тетралин : дихлорэтан» молекулярный вес политетралиленэтила возрастает и

Таблица 1

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с тетралином

(Продолжительность реакции 4 часа; температура 100°)

Молярное соотношение	Получено в % от теорет., считая на взятый дихлорэтан		Концентрация бензольного раствора политетралиленэтила в г/100 мл	Удельная вязкость бензольного раствора	Молекулярный вес политетралиленэтила
	1,2-ди (β-тетралил) этана	политетралиленэтана			
Тетралин : дихлорэтан					
2,00	13,1	83,6	3,014	0,088	2560
1,69	10,2	82,4	3,072	0,117	3340
1,50	9,4	81,2	3,048	0,095	2740
1,40	6,0	77,1	2,994	0,107	3140
1,30	6,4	77,5	3,116	0,126	3560
1,20	7,9	79,9	3,236	0,154	4180
1,10	3,9	80,9	3,294	0,240	6400
1,00	4,1	63,3	3,132	0,129	3620
«Дихлорэтан : тетралин»					
1,10	5,2*	71,3*	3,076	0,140	3990
1,25	3,4*	74,1*	3,032	0,147	4250
1,30	4,1*	74,8*	3,053	0,143	4110
1,67	11,4*	65,2*	3,407	0,131	3370
2,00**	26,9*	27,2*	2,979	0,093	2740

* Считая на взятый тетралин.
** Возвратилось 27,3% тетралина.

достигает максимума при соотношении, равном 1,10. В отличие от поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом [1] взаимодействие эквимолекулярных количеств реагирующих веществ не приводит к образованию полимера максимального молекулярного веса. Этот результат не является случайным, так как повторные опыты, проведенные при эквимолекулярном соотношении, дали полимер с тем же молекулярным весом (отклонения в пределах ошибки определения). Проведение поликонденсации при избытке дихлорэтана приводит к понижению молекулярного веса полимера, тем большему, чем больше избыток дихлорэтана. При поликонденсации 1,2-дихлорэтана с тетралином, так же как и при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом [1], не наблюдается образования трехмерных продуктов поликонденсации даже при большом избытке дихлорэтана.

Выход высокомолекулярных продуктов поликонденсации при избытке тетралина остается практически постоянным и не зависит от соотношения реагирующих веществ. При избытке дихлорэтана выход политетралиленэтила уменьшается с увеличением соотношения «дихлорэтан : тетралин». Как видно из табл. 1, выход 1,2-ди-(β-тетралил)этана с уменьшением избытка тетралина понижается и достигает минимума при соотношении «дихлорэтан : тетралин», равном 1,25; дальнейшее повышение этого соотношения приводит к увеличению выхода 1,2-ди-(β-тетралил)этана. Интересно отметить, что максимальный выход симметричного тетрахлордифенилэтана при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом наблюдался при соотношении «дихлорэтан : *о*-дихлорбензол», равном 1,21

[1]. Это понижение выхода 1,2-ди-(β-тетралил)этана, так же как и выхода симметричного тетрахлорэтана, объясняется уменьшением концентрации ароматического углеводорода в реакционной смеси. Увеличение же выхода начального продукта поликонденсации при повышении избытка дихлорэтана объясняется, по нашему мнению, понижением концентрации катализатора и реакционного комплекса в результате разбавления дихлорэтаном, что приводит к понижению общей скорости процесса и задержке его на ранних стадиях реакции. Это же является причиной понижения выхода полимера при большом избытке дихлорэтана. Отсутствие галоида (проба Бейльштейна) в политетралиленэтиле, полученном при избытке дихлорэтана (даже двукратном), указывает, что дихлорэтан, находящийся в избытке, не деструктирует полимера, и продуктов, содержащих группу — CH_2CH_2Cl, не образуется.

Неожиданным является образование полимера максимального молекулярного веса при соотношении «тетралин : дихлорэтан», равном 1,10 : 1, а не при эквимолекулярном соотношении, как это наблюдалось при поликонденсации дихлорэтана с *о*-дихлорбензолом. Одной из причин этого могло бы быть загрязнение тетралина декалином, что приводило бы к сдвигу указанного соотношения в сторону эквимолекулярного. Однако проверка показателя преломления применявшегося нами тетралина показала, что тетралин практически не содержит декалина. Найденный n_D^{20}, равный 1,5415, почти точно отвечает n_D^{20} чистого тетралина, равному 1,54135 [4]. Измерение показателя преломления предложено в качестве метода определения декалина в тетралине [4]. Другой причиной отмеченной выше аномалии могут быть побочные реакции, протекающие с участием тетралина и приводящие к понижению его концентрации в реакционной смеси. Известно [5, 6], что при нагревании тетралина до 30—100° с небольшими количествами хлористого алюминия (1—4%) наблюдается образование бензола, октагидроантрацена, октагидрофенантрена, дитетралила и других соединений ароматического и гидроароматического характера. Несомненно, что при поликонденсации тетралина с дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия при температуре ~100° эти побочные реакции могут иметь место, что и приводит, повидимому, к понижению концентрации тетралина в реакционной смеси и сдвигу максимума молекулярного веса политетралиленэтила.

Низкомолекулярным продуктом поликонденсации 1,2-дихлорэтана с тетралином в присутствии хлористого алюминия является 1,2-ди-(β-тетралил) этан. Для получения его в чистом виде продукт, кипевший при 150—230° (1—2 мм), был повторно перегнан под вакуумом и была собрана фракция с т. кип. 190—215° (2 мм). Дестиллат был затем дважды перекристаллизован из смеси спирта и дихлорэтана (4 : 1) и в результате было получено вещество с т. пл. 99—100°. Дальнейшая кристаллизация не привела к повышению температуры плавления. Результаты анализа и определения молекулярного веса хорошо согласуются с вычисленными величинами.

Найдено %: C 90,97; 91,18; H 9,25; 9,03
$C_{22}H_{26}$. Вычислено %: C 90,98; H 9,02

Найдено: *M* 298,2; 308,1
Вычислено: *M* 290,4

Строение этого соединения, не описанного в литературе, было установлено на основе результатов рентгенографического исследования. Кристаллы 1,2-ди-(β-тетралил)этана, полученные медленным испарением ацетона из ацетонового раствора, имеют вид квадратных тонких пластинок, размеры которых достигают 1 см². Гониометрические измерения и симметрия рентгенограмм указывают на принадлежность кристаллов к призматическому классу моноклинной сингонии C_{2h}. Ось *b* совпадает с одной из диагоналей пластинки, ось *c*—с другой. Присутствуют простые формы: 1) пинакоид *a* 100;2) призма *n* (III) и 3) призма *m* (011).

Результаты гониометрических измерений

Грани	ρ	φ	Символ
1	90°	0°	100
2	90°	180°	
3	51°40′	128°37′	111
4	51°40′	308°37′	
5	128°20′	128°37′	
6	128°20′	308°37′	
7	45°20′	101°15′	(011)
8	45°20′	281°15′	
9	134°40′	101°15′	
10	134°40′	281°10′	

Параметры элементарной ячейки, определенные по рентгенограммам качания и КФОР, таковы:

$$a = 13{,}35 \pm 0{,}08 \text{ Å}$$
$$b = 8{,}01 \pm 0{,}05 \text{ Å}$$
$$c = 7{,}97 \pm 0{,}05 \text{ Å}$$
$$\beta = 101{,}15 \pm 0°30'$$

Пространственная группа $P2_{1/c} = C^5_{2h}$. Число молекул в элементарной ячейке $Z = 2$, т. е. молекулы находятся в центрах симметрии.

Результаты рентгеноструктурного анализа позволяют утверждать, что полученный дитетралилэтан представляет собой β,β-соединение. Число молекул в ячейке, в сочетании с симметрией взаимного расположения, указывает на то, что молекула обладает центром симметрии; таким образом, α, β-соединение исключается. Близость сечения bc, в котором расположены центры обеих циклических групп, к сечению 2,6- и β-производных нафталина [7] позволяет откинуть α, α-соединение, которое геометрически не укладывается в ячейке найденной формы.

Попытки установления строения политетралиленэтила деструктивным окислением хромовой смесью оказались безуспешными и выделить какую-нибудь бензолтетракарбоновую кислоту, образования которой можно было ожидать, нам не удалось. Была получена смесь кислот, попытки разделения которой были безуспешны. На основании строения низкомолекулярного продукта поликонденсации и соображений теоретического характера об ориентирующем влиянии заместителей в бензольном кольце можно предполагать, что в политетралиленэтиле тетралиловые остатки соединены между собой группами — CH_2CH_2—, занимающими оба β-положения в ароматическом цикле тетралина, т. е.

CH_2CH_2 —

H

При таком расположении групп — CH_2CH_2 — каждая из них будет находиться в метаположении к одному из имеющихся заместителей (CH_2-группа гидроароматического цикла) и в параположении к другому такому же заместителю; в то же время эти группы будут находиться в ортоположении друг к другу.

Для выяснения влияния концентрации катализатора на выход и молекулярный вес продуктов поликонденсации 1,2-дихлорэтана с тетралином была проведена серия опытов, в которых соотношение «тетралин : дихлорэтан» было постоянным и равным 1,5 : 1; постоянными были температура (100°) и продолжительность реакции (4 часа). Концентрация катализатора изменялась в широких пределах. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что повышение концентрации катализатора приво-

дит сначала к увеличению выхода политетралиленэтила, но по достижении концентрации в 9—10% (от тетралина) выход высокомолекулярных продуктов становится практически постоянным. Молекулярный вес политетралиленэтила в изученном интервале концентраций катализатора остается постоянным и, следовательно, не зависит от концентрации катализатора в пределах от 3 до 12 мол. % (от тетралина).

Для того чтобы проверить, не являются ли растворы политетралиленэтила, применяемые для вискозиметрического определения молекулярного веса, чрезмерно концентрированными, были измерены времена

Таблица 2

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с тетралином

(тетралин : дихлорэтан 1,5 : 1)

Концентрация катализат. в мол. %		Получено в % от теоретич.		Концентрация бензольного раствора политетралиленэтила в г/100 мл	Удельная вязкость бензольного раствора	Молекулярный вес политетралиленэтила
от тетралина	от дихлорэтана	1,2-ди-(β-тетралил)-этана	политетралиленэтила			
3,0	4,5	10,8	54,4	9,626	0,321	2940
6,0	9,0	9,1	66,5	3,808	0,124	2860
6,0	13,5	8,5	82,0	3,078	0,110	3140
10,0	15,0	9,4	81,2	3,048	0,095	2740
12,0	18,0	8,8	82,7	3,646	0,128	3080

истечения бензольных растворов одного из полимеров, и на основании полученных результатов был вычислен молекулярный вес. Результаты этих измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Молекулярный вес политетралиленэтила

Концентрация раствора политетралиленэтила в г/100 мл	Удельная вязкость раствора	Молекулярный вес политетралиленэтила	Концентрация политетралиленэтила в г/100 мл	Удельная вязкость раствора	Молекулярный вес политетралиленэтила
9,626	0,321	2940	10,119	0,346	3000
4,813	0,133	2420	5,059	0,164	2850
2,406	0,075	2750	2,529	0,083	2890
1,203	0,034	2510	1,264	0,043	3000

Из табл. 3 видно, что молекулярный вес, найденный вискозиметрическим методом, не зависит от концентрации раствора политетралиленэтила в пределах от 1 до 10 г/100 мл. Таким образом, ассоциации молекул политетралиленэтила при повышении концентрации в указанных пределах не наблюдается. Содержание углерода и водорода в политетралиленэтиле, найденное опытным путем, хорошо согласуется с вычисленным для основного звена

H — CH_2CH_2-

Найдено %: C 91,18; 91,26; H 8,74; 8,68
$C_{12}H_{14}$. Вычислено %: C 91,14 H 8,86

ВЫВОДЫ

1. Изучена поликонденсация 1,2-дихлорэтана с тетралином в присутствии хлористого алюминия и установлены основные закономерности этого процесса.

2. На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено, что продуктом начальной стадии поликонденсации 1,2-дихлорэтана с тетралином является 1,2-ди-(β-тетралил)этан.

3. Найдено, что при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с тетралином не происходит образования трехмерных продуктов, несмотря на то, что потенциальная функциональность тетралина равна 4.

4. Показано, что при концентрациях бензольных растворов политетралиленэтила до 10 г/100 мл ассоциации молекул полимера не происходит.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18. XI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 1100.
2. В. В. Коршак, Г. С. Колесников и А. В. Харчевникова, ДАН, **56**, 169 (1947).
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 596.
4. А. В. Лозовой, М. К. Дьякова и Т. Г. Степанцева, ЖОХ, **9**, 540 (1939).
5. R. Koetschau, Z. anorg. Chem. **34**, 403 (1921).
6. B. Schroeter, Ber. **57**, 1990 (1924).
7. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 561.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

Д. Н. ШИГОРИН, Я. Л. ДАНЮШЕВСКИЙ и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОСНОВАНИЙ РЯДА ПИРИДИНА

Соединения типа α-аминопиридина (I) и N-алкил-α-пиридонимина (II), содержащие амидиновую группировку атомов, отличаются той особенностью, что в своих солях они способны прочно удерживать лишь один протон. Данные изучения ультрафиолетовых спектров поглощения, приведенные ранее [1], позволили придти к выводу, что роль солеобразующего центра в основаниях первого типа принадлежит кольцевому атому азота, а второго — внекольцевому атому азота.

NH_2 (I)   =NH, N–R (II)

Представляло интерес вопрос об относительной основности атомов азота в указанных системах исследовать также методом инфракрасных спектров поглощения в области частот колебаний группы NH_2, позволяющих, следовательно, проследить изменения именно в той части молекулы, которая атакуется протоном.

В основе этого метода лежит тот известный факт, что по колебательному спектру аминогруппа отличается от $\overset{+}{N}H_3$-группы, в которой четырехвалентный атом азота несет положительный заряд [2]. При переходе от группы $-N\langle^{H}_{H}$ к группе $-\overset{+}{N}\langle^{H}_{H}{-H}$ или деформированной аминогруппе $-N\langle^{H}_{H}$ полосы N — H смещаются в длинноволновую часть спектра. Например, в инфракрасном спектре поглощения жидкого анилина группа $-N\langle^{H}_{H}$ характеризуется тремя полосами 3440 (8), 3357 (10), 3220 (5) $см^{-1}$. В инертном растворителе (или парах) эти полосы несколько сдвигаются в коротковолновую область вследствие нарушения ассоциации между молекулами, обусловленной водородной связью. В этих условиях частоты группы $-NH_2$ имеют значения 3490(10), 3410 (10) и 3230 (10)$см^{-1}$. Первая и вторая полосы характеризуют собой соответственно антисимметричное и симметричное колебания атомов водорода по отношению к атому азота; полоса 3220 $см^{-1}$ является, повидимому, обертоном деформационной полосы группы $-NH_2$, имеющей повышенную интенсивность вследствие ферми-резонанса [3].

В спектре хлоргидрата анилина, который нами был измерен в кристаллическом состоянии в виде пасты *, происходит резкое смещение полос по-

* Хлоргидрат анилина был очищен путем возгонки.

Таблица 1

№ по пор.	Вещество	Формула	Частоты связей NH ν в $см^{-1}$
1	Анилин жидкий		3440(8), 3357(10), 3220(5)
	То же+CCl_4 (1 : 20)		3490(10), 3410(10), 3230(10)
2	Хлоргидрат анилина, кристалл		3100 и более низкие частоты, смещенные в область C—H-связей; ~ 2575 $см^{-1}$ (интенсивная диффузная полоса), характеризующая HCl в связи —N . HCl
3	α-Аминопиридин, кристалл		3445(10, д), 3306(5, д), 3170(8 д)
	То же+бензол (1 : 20)		3490(10), 3395(8), 3315(2), 3170(5)
	То же+CCl_4 (1 : 20)		3500(10), 3410(4), 3315(4), 3175(3)
	То же+диоксан (1 : 20)		3485(8), 3362(10), 3225(1)
	То же+ацетон (1 : 20)		3485(8), 3375(10), 3210(1)
4	N-метил-α-пиридонимин, жидкий		3335(10)
	То же+гексан (1 : 50)		3335(10)
	То же+диоксан (1 : 10)		3300
5	Иодистоводородная соль α-аминопиридина, кристалл		3310(2), 3285(2), 3225(4), 3120(6)
6	Иодистоводородная соль N-метил-α-пиридонимина, кристалл		3335(5), 3300(4), 3270(3), 3150(6)
7	Бензил-α-аминопиридин, кристалл		3230(10, д)
	То же+диоксан		3420(10), 3292(2)
	То же+CCl_4		3435(10), 3260(8, д)

Таблица 1 (продолжение)

№ по пор.	Вещество	Формула	Частоты связей NH ν в $см^{-1}$
8	Хлоргидрат N-бензил-α-пиридонимина, кристалл	$[C_5H_4N(CH_2C_6H_5)=NH_2]Cl$	3345(3), 3320(1), 3190(5), 3120(3)
9	Иодметилат-α-амино-никотина	$[C_5H_3N(NH_2)-C_4H_7N(CH_3)_2]J$	3405(5), 3310(10), 3205(3)
10	Метиламинопиридин, жидкий	$C_5H_4N-NHCH_3$	3285(10, д)
	То же + CCl_4 (1 : 20)		3270(10)

глощения в области длинных волн; наиболее короткая полоса имеет частоту 3100 $см^{-1}$. Такое значительное снижение частот колебаний N—H в кристалле хлоргидрата анилина, повидимому, объясняется соответствующим изменением валентного состояния атома азота и сильным ионным взаимодействием. Помимо указанных полос в спектре хлористоводородного анилина наблюдается интенсивная диффузная полоса с частотой $\sim$2575 $см^{-1}$, повидимому принадлежащая ... HCl. Спектр газообразного хлористого водорода имеет ясно выраженную вращательную структуру; середина огибающей двух ветвей приблизительно соответствует [3] значению 2875 $см^{-1}$ [4]. Таким образом, в хлоргидрате анилина полоса HCl сильно сдвинута в длинноволновую область. Это можно интерпретировать таким образом, что кристаллический хлоргидрат анилина представляет собой прочное молекулярное соединение, а не ионное соединение $-\overset{+}{N}H_2\cdots\overline{HCl}$. Если бы имело место образование истинной соли типа хлористого аммония, то полоса HCl, как таковая, не была бы обнаружена. Приведенные данные могут быть использованы для объяснения результатов изучения инфракрасных спектров оснований ряда α-аминопиридина, N-алкил-α-пиридонимина и их солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры были получены на регистрирующем инфракрасном спектрометре ИКС-1 отечественного производства. Изменение спектров в области 2,5—5,5 μ производилось с призмой из LiF, а в области 5—10 μ — с призмой из каменной соли. Точность измерения частот $\pm$5 $см^{-1}$. Результаты измерений в области связи N—H сведены в табл. 1.

α-Аминопиридин. В спектре кристаллического α-аминопиридина наблюдаются три полосы: 3445, 3306, 3170 $см^{-1}$ характеризующие NH_2-группу; растворы его (в инертных растворителях), например в бензоле (1 : 20), дают вместо одной высокочастотной полосы 3445 (10, д) $см^{-1}$ две полосы 3490 (10) и 3395 (8) $см^{-1}$. Полоса 3306 (5, д) $см^{-1}$ кристаллического α-аминопиридина почти сохраняет свое значение, равное 3315 (2) $см^{-1}$. Сохраняется с большой интенсивностью также полоса 3170 $см^{-1}$, но при замене инертных растворителей диоксаном или ацетоном она полностью исчезает. Этот факт можно истолковать так, что полоса 3170 $см^{-1}$ относится к связи NH, участвующей в образовании «двойника» посредством водородной связи:*

Сам по себе факт ассоциации молекул α-аминопиридина экспериментально подтверждается данными определения молекулярного веса в растворах различной концентрации этого основания в бензоле. Из данных табл. 2 видно, что средний молекулярный вес α-аминопиридина закономерно растет с увеличением концентрации.

В ацетоне или диоксане эти двойники разрушаются и вместо связей >N—H. . . . . N< возникают связи >N—H . . . . . . O, характеризующиеся частотами 3362 и 3375 $см^{-1}$, соответственно для диоксанового и ацетонового растворов. Образование двойников было показано в ряду карбоновых кислот [5], амидинов [6,7] и др. Полосу с частотой 3445 $см^{-1}$, имеющуюся в спектре кристаллического α-аминопиридина, повидимому следует отнести к N—H-связи, участвующей в образовании более слабых молекулярных водородных связей; полоса 3306 $см^{-1}$ соответствует обертону деформационной полосы NH_2-группы, усиленной вследствие ферми-резонанса.

В разбавленных растворах α-аминопиридина в неполярных растворителях (бензол, CCl_4) появляются свободные NH_2-группы с симметричным

Таблица 2

Соотношение α-аминопиридин : бензол (по весу)	Молекулярный вес α-аминопиридина (определен криоскопическим методом)	Соотношение α-аминопиридин : бензол (по весу)	Молекулярный вес α-аминопиридина (определен криоскопическим методом)
1 : 28,0	139	1 : 70,0	122
1 : 28,3	142	1 : 75,6	117
1 : 39,0	130	1 : 83,0	116
1 : 40,5	129	1 : 96,5	110
1 : 42,5	128	1 : 108	110
1 : 50,5	126	1 : 149,4	111
1 : 52,0	125		

* Напечатанное в формуле N—N...N, следует читать N—H...N.

и антисимметричным колебаниями. В частности, в CCl_4 соответствующие частоты равны 3500 (10) и 3410 (4) см$^{-1}$, почти не отличаясь от подобных частот для NH_2-группы анилина в том же растворителе [3490 (10) и 3410 (10)]. Наконец наблюдаемые в растворах полосы с частотами 3315, 3225 и 3210 см$^{-1}$, повидимому, характеризуют обертон NH_2-группы, усиленной ферми-резонансом.

N-метил-α-пиридонимин. В спектре жидкого N-метил-α-пиридонимина в области частот NH-группы наблюдается одна полоса 3335 (10) см$^{-1}$, характеризующая валентное колебание водорода по отношению к атому азота в NH-группе. Эта полоса не изменяется в разбавленном (1 : 50) растворе гексана, что указывает на наличие прочных межмолекулярных водородных связей. Подобные явления наблюдал один из авторов при исследовании колебательных спектров амидинов [6,7]. В спектре раствора N-метил-α-пиридонимина в диоксане (1 : 10) наблюдается полоса 3300 см$^{-1}$, повидимому характеризующая группы =N—H, участвующие в образовании более прочных водородных связей =N—H . . . O.

В области двойных связей наблюдаются частоты 1650 (5) и 1570 (3) см$^{-1}$. Более интенсивная из них, повидимому, характеризует связь C=N [2]. Частота 1570 см$^{-1}$, вероятно, относится к системе сопряженных двойных связей.

Иодистоводородная соль α-аминопиридина. Спектр этого соединения в области полос, относящихся к N—H-связям, характеризуется четырьмя полосами. Несмотря на то, что по частоте и интенсивности они отличаются от полос, обнаруженных в случае кристаллического α-аминопиридина, можно придти к заключению, что в иодгидрате этого основания, как и в самом основании, имеется NH_2-группа и что, следовательно, при солеобразовании протон присоединяется к кольцевому атому азота. Действительно, если бы протон присоединялся к внекольцевому атому азота и образовывалась $-\overset{+}{N}H_3$ -группа, то наблюдалось бы сильное смещение полос в сторону длинных волн, соизмеримое с тем, которое обнаруживается при сравнении спектров анилина и его соли (см. выше); наиболее коротковолновая полоса иодгидрата имеет частоту 3310 см$^{-1}$, отличаясь от коротковолновой полосы основания, примерно на 130 см$^{-1}$, в то время как в случае пары анилин — хлоргидрат анилина эта разница составляет ~340 см$^{-1}$.

Смещение полос в область длинных волн, наблюдаемое при сравнении α-аминопиридина с его иодгидратом, может быть объяснено тем, что в последнем аминогруппа деформирована; в таких солях положительный заряд, повидимому, распределен между двумя атомами азота амидиновой группировки атомов.

Иодистоводородная соль N-метил-α-пиридонимина. В спектре этой соли обнаруживаются четыре довольно интенсивные полосы, смещенные по сравнению с полосами NH_2- группы α-аминопиридина в длинноволновую часть спектра. Уже сам по себе факт возникновения четырех полос говорит о том, что протон присоединяется к внекольцевому атому азота, в результате чего образуется соль строения [N-метилпиридиний-2-NH_2] J, содержащая деформированную NH_2-группу.

В самом деле, если бы роль солеобразующего центра принадлежала кольцевому атому азота, то получилась бы соль J, в спектре которой наблюдалась бы одна или две полосы, характеризующие колебания связей N—H, а не четыре полосы, как показывает опыт; из данных табл. 1 видно, что монозамещенный аминопиридин, содержащий одну —N—H-связь, именно α-бензиламинопиридин, в кристаллическом состоянии действительно дает одну полосу поглощения.

В пользу того взгляда, что в иодгидрате N-метил-α-пиридонимина имеется NH_2-группа, говорит также сходство спектра этой соли со спектром иодгидрата α-аминопиридина. Как указано выше, полосы этой группы смещены в сторону длинных волн; объяснение этого факта может быть дано на основе тех же представлений, которые были изложены при описании спектра иодгидрата α-аминопиридина (см. выше).

Хлористоводородная соль N-бензил-α-пиридонимина. Спектр этого соединения в области частот N-H-связей сходен со спектром иодгидрата N-метил-α-пиридонимина. Здесь обнаруживаются четыре полосы, характеризующие деформированную группу $—NH_2$: 3345 (3), 3320 (1), 3190 (5), 3120 (3). Таким образом, на этом примере еще раз подтверждается вывод, что солеобразующим центром в системах типа N-алкил-α-пиридонимина является внекольцевой атом азота.

Иодметилат α-аминоникотина. Изучение превращений одного из продуктов взаимодействия α-аминоникотина с иодистым метилом показало, что из двух возможных строений— *а*, *б* — ему следует приписать строение *а* [8].

Представляло интерес проследить, в какой степени этот результат согласуется с картиной поглощения указанного соединения в инфракрасной области. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что в спектрах этого соединения наблюдаются три полосы, характеризующие связи N—H: : 3405 (5), 3310 (10), 3205 (3). Иодгидраты α-аминопиридина и N-метил-α-пиридонимина, построенные аналогично формуле б, по своим спектрам отличаются от указанного иодметилата; это может быть объяснено тем обстоятельством, что в первых аминогруппа деформирована. Напротив того, при сопоставлении спектра указанного иодметилата со спектром кристаллического α-аминопиридина, в котором аминогруппа свободна от влияния четырехвалентного кольцевого атома азота, обнаруживается близкое сходство, что вполне согласуется со строением а, как Pl-иодметилата α-аминоникотина. В табл. 1, кроме уже рассмотренных данных, приведена частота для N-метиламинопиридина — соединения, изомерного N-метил-α-пиридонимину.

ВЫВОДЫ

1. Путем сравнения инфракрасных спектров поглощения соединений ряда α-аминопиридина и α-пиридонимина показано, что в этих соединениях более основным является атом азота, связанный кратной связью; этот атом азота несет функции солеобразующего центра.

2. Установлено, что в производных α-пиридонимина присоединение к внекольцевому (иминному) атому азота влечет за собой перераспределение электронной плотности, приводящее к возникновению «бензоидной» структуры молекулы. В солях оснований типа α-аминопиридина или N-алкил-α-пиридонимина положительный заряд распределяется, повидимому, между обоими атомами азота, причем большая доля этого заряда в обоих случаях сосредоточена на азоте кольца. Группы $-N\begin{smallmatrix}/H\\ \backslash H\end{smallmatrix}$, возникающие в солях указанного типа, отличаются по своей природе (валентному состоянию атома азота) от группы $-NH_2$ α-аминопиридина или анилина.

3. Повидимому, следует считать, что соли типа хлоргидрата анилина в кристаллическом состоянии не являются настоящими солями, характеризующимися ионной структурой $-\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}$, а представляют собой прочные солеобразные молекулярные соединения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
15. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Прянишникова и К. А. Жукова, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 145.
2. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, М., 1952.
3. Н. Г. Ярославский, ЖФХ, 22, 265 (1948).
4. Г. Гельцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949, стр. 44.
5. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, серия физ. 11, 386 (1947); A. M. Buswell, W. H. Rodeluch, M. F. Roy. J. Am. Chem. Soc. 60, 2444 (1938); H. Lenormant, Ann. Chim. 5, 459 (1950); Mizushima и др., J. Am. Chem. Soc. 72, 3490 (1950); 74, 4639 (1952).
6. Д. Н. Шигорин и Я. К. Сыркин, ЖФХ 23, 241 (1949).
7. Д. Н. Шигорин, ЖФХ 25, 798 (1951).
8. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 636.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. А. ШОТТ-ЛЬВОВА и Я. К. СЫРКИН

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПРОИЗВОДНЫХ СИММЕТРИЧНОГО ТРИНИТРОБЕНЗОЛА

Нами измерены гетеродинным методом в бензольном растворе при 25° дипольные моменты тротила (2, 4, 6-тринитротолуола), ксилила (2, 4, 6-тринитрометаксилола) и стифниновой кислоты (2,4, 6-тринитрорезорцина). Первое вещество исследовано в пределах концентраций (в молярных долях) от 0,00487 до 0,01324, второе от 0,00229 до 0,00333 и третье от 0,00137 до 0,00142. Расчет по Гедестранду дал для средних значений α величины 1,309, 2,742 и 2,32.

Как известно, для получения ориентационной поляризации надо из полного значения поляризации P_∞ вычесть электронную и атомную части. Величина R_D может быть найдена по рефракциям связей. Для нахождения экстраполированного значения электронной поляризации надо знать рефракцию при разных длинах волн. Мы экстраполировали путем вычитания из R_D соответствующих атомных инкрементов, приводимых в литературе. Это дало нам, как мы полагаем, верхнюю границу R_∞, поскольку в ароматических производных разница между R_∞ и R_D, как правило, больше.

Более важное значение в нашем случае имеют атомные поляризации; они довольно значительны и неучет их может привести к завышенным значениям дипольных моментов. Так, в работе С. Ле-Февр и Р. Ле-Февр [1] для тринитротолуола авторы из P_∞ вычли R_D и получили дипольный момент 1,37D. Этот момент они считают «кажущимся», поскольку не учтена атомная поляризация.

В случае тринитропроизводных бензола атомные поляризации достигают значительных величин. Для нитробензола Картрайт и Эррера [2] нашли атомную рефракцию равной 3,8 см^3, для парадинитробензола, по Купу [3], ее надо принять 8,2 см^3. У тринитробензола разница между P_∞ и R_D равна 9,6; если экстраполировать рефракцию, то разница будет не меньше 11,7. Это указывает на то, что одна нитрогруппа вносит в среднем 4 см^3. Атомная поляризация толуола составляет 1 см^3.

Все это позволяет нам оценить атомные поляризации в нашем случае в 13, 14 и 12 см^3. Если сопоставить это с атомными поляризациями парабензохинона и хлоранила [4], то, повидимому, принятые значения близки к истинным. Ниже приведена таблица полученных результатов. Вероятнее всего ошибка в ориентационной поляризации лежит в пределах ± 2 см^3. Если так, то точность дипольных моментов равна $\pm 0,04\ D$. Укажем, что полученные значения моментов ближе к истинным по сравнению с вычисленными без всякого учета атомной поляризации.

Как видно из таблицы, дипольный момент тринитротолуола почти в три раза больше дипольного момента толуола. В случае копланарного расположения трех нитро-

Производные тринитробензола	P_∞	R_D	$R_{экстр.}$	$P_{ат}$	$P_{ор}$	$\mu \cdot 10^{18}$
$(CH_3)C_6H_2(NO_2)_3$ (1, 2, 4, 6) 2, 4, 6-Тринитротолуол	87	48,7	46,5	~13	27,5	1,15±0,04
$(CH_3)_2C_6H(NO_2)_3$ (1, 3, 2, 4, 6) 2, 4, 6-Тринитрометаксилол	135	53,3	51	~14	70	1,83±0,03
$(HO)_2C_6H(NO_2)_3$ (1, 3, 4, 6) 2,4,6; Тринитрорезорцин	106,4	47,3	45,2	~12	49,2	1,5±0,03

групп их моменты компенсируются. Наличие нитрогрупп увеличивает положительный заряд на водородах метильной группы за счет смещения и размазывания электронов по атомам кислорода. Соответствующее смещение легко может быть изображено либо стрелками, либо структурными схемами. Увеличение электроположительности водородов сказывается и в том, что тринитротолуол легко реагирует с ионом $C_2H_5O^-$, давая C_2H_5OH и отрицательный ион $[CH_2C_6H_2(NO_2)_3]^-$. Эта реакция идет с энергией активации 13 600 кал [5].

Следует отметить большое значение дипольного момента тринитрометаксилола. Если обе CH_3-группы расположены под углом в 120°, то векторная сумма равна моменту одной группы. Повидимому, при переходе от тротила к ксилилу роль внутри ионизованного состояния увеличивается.

Дипольный момент резорцина равен 2,07. В случае стифниновой кислоты опытный момент меньше. Это зависит от конфигурации двух гидроксильных групп, образующих две водородные связи. Вращение при этом сильно заторможено.

ВЫВОДЫ

1. Измерены дипольные моменты тротила, ксилила и стифниновой кислоты.
2. Повышенные значения, найденные для тротила и ксилила, объясняются влиянием нитро-групп.
3. Показано, что в указанных случаях необходимо учесть атомные поляризации.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 1. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Le Fevre, R. Le Fevre, J. Chem. Soc., 1950, 1829.
2. C. Cartwright, J. Errera, Acta Phys. Chim. URSS 3, 649 (1935).
3. J. Coop, L. Sutton, J. Chem. Soc., 1938, 1269.
4. Е. Шотт-Львова и Я. Сыркин, Acta Phys. Chim. URSS 11, 659 (1939).
5. E. Caldin, G. Long, Nature 171, 1124 (1953).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. А. БАЛАНДИН и Н. В. БОРУНОВА

ОБ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ, ОБРАБОТАННОЙ ПАРАМИ ВОДЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Недавно нами было установлено, что при обработке парами воды под давлением смесь закиси никеля и окиси алюминия претерпевает сильную рекристаллизацию. После восстановления водородом из нее получается никельглиноземный катализатор, почти совершенно неактивный в реакции гидрирования бензола при нормальном давлении.

Известно, что в присутствии никелевого катализатора двойные C=C- и C=O-связи гидрируются легче, чем ароматическая [1]. Можно было ожидать, что катализатор, приготовленный из рекристаллизованной смеси окисей, сохраняет еще некоторую активность для реакции гидрирования олефинов и карбонилсодержащих соединений. В связи с этим нами исследовалась возможность гидрирования на таких катализаторах стирола, октена-3, пиперилена и ацетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовились совместным осаждением из смеси молярных растворов азотнокислых солей 30%-ной гидроокисью натрия. Полученная смесь гидроокисей промывалась водой и сушилась при 110—125°. После разложения состав смеси окисей соответствовал 35% NiO и 65% Al_2O_3 (или 65% MgO). Часть образцов закиси никеля на носителях не подвергалась обработке парами воды; приготовленные из них восстановлением при 350° катализаторы обладали высокой активностью: в их присутствии степень гидрирования бензола при 120° и объемной скорости пропускания 0,3 час$^{-1}$ превышала 90%. Другая часть образцов закиси никеля на носителях обрабатывалась парами воды в автоклаве (при 100 атм) или смесью паров воды (100 атм.) и водорода (700 атм.) в специальном реакторе высокого давления в течение 5 час. при 350° и восстанавливалась в течение 13—33 час. водородом при 350° и нормальном давлении.

Активность катализаторов в реакциях гидрирования испытывалась по обычно принятым методам — в проточной системе или в автоклаве. Стирол, т. кип. 145—146°; n_D^{20} 1,5450 в смеси с бензолом (1 : 1) гидрировался при 160° и объемной скорости 0,6 час$^{-1}$

Избирательность действия катализаторов гидрирования, приготовленных из закиси никеля, обработанной парами воды

Опыты	Образец NiO на носителе	Условия обработки в течение 5 час. при 350°: давление водяных паров в атм.	Условия обработки в течение 5 час. при 350°: давление водорода в атм.	Длительность восстановления при 350° в час.	Гидрируемое вещество	Условия гидрирования: начальное давление водорода в атм.	Условия гидрирования: температура в °C	Степень гидрирования в %
1	NiO/Al_2O_3 № 8	100	700	18	Бензол	Норм.	180	1,2
2					Бензол	100	170	100,0
3					Октен-3	Норм.	130	83,9
4	NiO/Al_2O_3 № 8	100	—	33	Бензол	100	170	0,0
5					Ацетон	100	150	0,0
6					Пиперилен	70	100—150	93,2
7					Октен-3	Норм.	130	42,9
8	NiO/Al_2O_3 № 8*	100	—	13	Бензол	»	120	0,2
9					Октен-3	»	130	90,1
10	NiO/Al_2O_3 № 7	100	700	21	Бензол	»	120	6,0
11					Ацетон	»	210	44,3
12	NiO/MgO	100	700	13	Бензол	»	180	19,0
13					Стирол	»	160	96,8
14					Ацетон	»	210	61,0

* Обрабатывался парами воды при 300°.

над катализатором, приготовленным из NiO/MgO, предварительно обработанной в течение 5 час. смесью паров воды и водорода. Степень гидрирования этиленовой связи, вычисленная из бромного числа катализата, была 96,8%. Катализат имел n_D^{20} 1,5002, т. е. ароматические связи не гидрировались (опыт 13).

Октен-3, т. кип. 123°; n_D^{20} 1,4126; бромное число 138,7 гидрировался при 130° и объемной скорости 0,3 час$^{-1}$. Степень гидрирования определялась бромометрически. На катализаторе, приготовленном из NiO/Al_2O_3, обработанной смесью паров воды и водорода, октен-3 прогидрировался на 83,9% (опыт 3). На катализаторе, приготовленном из NiO/Al_2O_3, обработанной парами воды в отсутствие водорода, октен-3 прогидрировался только на 42,9% (опыт 7). Над катализатором, приготовленным из NiO/A_2lO_3, обработанной парами воды при более низкой температуре в 300°, степень гидрирования октена-3 составила 90,1% (опыт 9).

50 мл пиперилена, т. кип. 42—43°; n_D^{20} 1,4395, в течение 4 час. гидрировались во вращающемся автоклаве при 100—150° и начальном давлении водорода 70 атм. в присутствии 12 г катализатора, приготовленного из NiO/Al_2O_3, обработанной парами воды. Степень гидрирования пиперилена, вычисленная из бромного числа катализата, составила 93,2% (опыт 6).

Ацетон, т. кип. 56; n_D^{20}/1,3592 гидрировался при 210° и объемной скорости 0,3 час$^{-1}$ над катализатором приготовленным из NiO/Al_2O_3, обработанной смесью паров воды и водорода. Степень гидрирования, определенная методом с солянокислым гидроксиламином, составила 44,3% (опыт 11), а на катализаторе, приготовленном из аналогично обработанной NiO/MgO, 61% (опыт 14). На катализаторе, приготовленном из NiO/Al_2O_3, обработанной парами воды в отсутствие водорода, ацетон не гидрировался при 150° даже при 100 атм. давления (опыт 5).

Как видим, приготовленные из рекристаллизованной закиси никеля на носителях катализаторы (совершенно неактивные в реакции гидрирования бензола) действительно проявляют значительную активность в реакциях гидрирования этиленовой и C = O-связей. Вероятно, скорость реакции гидрирования бензола тормозится недостаточной способностью этих мало дисперсных катализаторов активировать водород при нормальном давлении. Для проверки этого предположения были проведены опыты гидрирования бензола при повышенном давлении водорода. Оказалось, что с катали-

затором (15 г), приготовленным из NiO/Al_2O_3, предварительно обработанной смесью паров воды с водородом, бензол (100 г) не гидрировался при 180° не только при нормальном давлении, но и при 40 атм. давления водорода. Однако при повышении давления водорода до 100 атм. бензол полностью прогидрировался при 170° (опыт 2). Эти результаты согласуются с предположением, что скорость реакции гидрирования бензола на катализаторах из рекристаллизованной закиси никеля действительно лимитируется активацией водорода, а не бензола. При повышении давления увеличивается поверхность, занятая активной формой водорода [2]. С катализатором, приготовленным из NiO/Al_2O_3, обработанной парами воды в отсутствие водорода, бензол не гидрировался даже под давлением в 100 атм. при 170° (опыт 4).

Катализаторы, приготовленные из закиси никеля, обработанной в одном случае парами воды, а в другом смесью их с водородом, были одинаково неактивны при нормальном давлении, но проявили различную активность при гидрировании бензола под давлением (опыты 2 и 4). Катализаторы, приготовленные из закиси никеля, обработанной парами воды при 300 и 350°, обладали различной активностью в реакции гидрирования октена-3 (опыты 7 и 9).

ВЫВОДЫ

Результаты нашей работы показали, что, применяя различные условия старения закиси никеля на носителе путем обработки парами воды, можно регулировать активность приготовляемых из нее никелевых катализаторов таким образом, что они утрачивают способность гидрировать ароматическую связь, но сохраняют активность для реакции гидрирования двойных C = C- и C = O-связей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, ЖОХ 12, 337 (1942).
2. А. А. Баландин, ЖОХ 15, 608 (1945).

В. Г. ЛУКЬЯНИЦА и Г. Д. ГАЛЬПЕРН

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ *

Данные о потенциалах окисления органических соединений имеют важное теоретическое и практическое значение, особенно для нефтяной и нефтехимической промышленности, где широкое распространение получили окислительные методы очистки, переработки и анализа. Для рационального направления этих процессов необходим учет окисляемости отдельных компонентов перерабатываемого или анализирумого сырья. Знание окислительных потенциалов каустобиолитов и тех пород, в которых они залегают, важно для решения вопросов о генезисе и метаморфизме нефтей и углей [1,2]. Мало удовлетворительные попытки косвенного определения потенциалов окисления необратимо окисляющихся веществ делались многими авторами [3, 4, 5].

В настоящем исследовании для определения потенциалов окисления органических сернистых соединений различных классов и некоторых углеводородов успешно использован дифференциально-потенциометрический метод, недавно предложенный Горбачевым и Вабелем [6]. Результаты, полученные нами при исследовании 24 сернистых соединений и 5 углеводородов, приведены в таблице.

Из данных таблицы следует, что окислительные потенциалы сернистых соединений различных групп (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и тиофены) довольно четко отграничены друг от друга. Наблюдающиеся вариации величин потенциалов, в зависимости от строения углеводородных радикалов, связанных с атомом серы, значительно меньше вариаций этих значений между отдельными группами. Окислительный потенциал тиофена выше потенциала его гомолога, что находится в известной связи с многократно отмечавшейся разницей в окисляемости этих соединений [7].

Окислительные потенциалы углеводородов оказались значительно выше окислительных потенциалов большинства сернистых соединений. По окислительным потенциалам и по скорости окисления тиофены приближаются к ароматическим углеводородам. Следует отметить, что скорость окисления углеводородов значительно меньше скорости окисления насыщенных сернистых соединений. Мезитилен и дициклогексил в этих условиях вовсе не окислялись.

В тех пределах, в которых окисляемость органических соединений определяется их окислительными потенциалами, следует признать теоретически возможным селек-

---

* Экспериментальная работа выполнена при участии М. В. Егорушкиной и Т. Д. Смирновой.

Таблица

Сульфиды	Потенциалы необратимого окисления в V/число окислит. эквив. на молекулу	Дисульфиды, тиофены, меркаптаны	Потенциалы необратимого окисления в V/число окислит. эквив. на молекулу
C_4H_8S (цикл)	+0,342/2	n-C_4H_9—S—S—n-C_4H_9	+0,391/4
$O(CH_2CH_2)_2S$ (цикл)	+0,346/2	i-C_4H_9—S—S—i-C_4H_9	+0,389/4
n-C_4H_9—S—n-C_4H_9	+0,352/2	i-C_5H_{11}—S—S—i-C_5H_{11}	+0,390/4
i-C_4H_9—S—i-C_4H_9	+0,368/2	C_6H_5—S—S—C_6H_5	+0,389/4
i-C_5H_{11}—S—iC_5H_{11}	+0,352/2	C_6H_5—CH_2—S—S—CH_2—C_6H_5	+0,388/4
n-C_6H_{13}—S—n-C_6H_{13}	+0,358/2	C_4H_4S (тиофен)	+0,416/2
C_6H_{11}—S—C_6H_{11}	+0,348/2	C_4H_3S—CH_3	+0,409/4
C_6H_5—S—C_6H_5	+0,361/2	n-C_9H_{19}—SH	+0,216/1
		Углеводороды	
C_2H_5—S—n-C_4H_9	+0,352/2	Аценафтен	+0,422/2
n-C_3H_7—S—n-C_9H_{19}	+0,367/2	Флюорен	+0,432/2
CH_3—S—C_6H_5	+0,350/2	1,2-Дифенилэтан	+0,548/4
C_2H_5—S—C_6H_5	+0,352/2	1,2-Дифенилэтилен	+0,441/4
n-C_3H_7—S—C_6H_5	+0,353/2	Трифенилметан	+0,576/2
CH_2=CH—CH_2—S—C_6H_5	+0,357/2	Мезитилен и дициклогексил в принятых условиях не окисляются	
C_6H_5—CH_2—S—CH_2—C_6H_5	+0,362/2		

тивное окисление сернистых соединений в присутствии ароматических углеводородов. Также возможно дифференциальное окисление отдельных групп сернистых соединений. В частности, настоящим исследованием теоретически обоснован окислительный метод аналитического определения сульфидов в различных нефтепродуктах в присутствии других групп сернистых соединений [8,9].

ВЫВОДЫ

Впервые установлено, что необратимые окислительные потенциалы меркаптанов имеют значения около +0,2, сульфидов +0,35 дисульфидов +0,39, тиофенов +0,41, ароматических углеводородов ди- и трициклических от +0,42 до +0,58, для углеводородов бензольного ряда — выше +0,58.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
2. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Гуляева и Е. С. Иткина, ДАН 81, 71 (1951).
2. Л. А. Гуляева и Е. С. Иткина, Труды Института нефти 3, 176 (1955).
3. J. B. Conant, Chem. Rev. 3, 1 (1926).
4. L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc. 52, 4915, 5204 (1930).
5. R. H. Baker, H. Adkims, J. Am. Chem. Soc. 62, 3305 (1940).
6. С. В. Горбачев, Я. И. Вабель, ЖФХ 28, 1662 (1954).
7. W. Davies, F. C. James, J. Chem. Soc., 1954, 15.
8. В. Г. Лукьяница и А. С. Некрасов, ДАН 90, 1043 (1953).
9. В. Г. Лукьяница, ДАН 102, 1123 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 1

ХРОНИКА

ТРЕТЬЕ ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

С 1 по 4 июня в Москве состоялось Третье Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу, созванное Институтом общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова и Институтом металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР. Совещание было посвящено подведению итогов достижениям физико-химического анализа за последние пять лет, прошедших со времени созыва Второго совещания, и намечению дальнейших путей развития этого оригинального раздела общей химии, получившего свое оформление благодаря трудам академика Н. С. Курнакова и созданной им крупнейшей отечественной школы химиков-неоргаников.

Физико-химический анализ нашел широкое применение в различных отраслях народного хозяйства Советского Союза; он является решающим, а иногда и единственным методом при изучении природы и свойств металлических сплавов, силикатов, сложных минеральных удобрений, систем, образованных органическими веществами, при исследовании важнейших производственных процессов, связанных с переработкой минерального сырья, и получения различных солей и металлов.

Состоявшееся совещание можно без преувеличения назвать съездом химиков-неоргаников. На пленарном заседании участвовало до 700 человек, из них 250 ученых-химиков являлись представителями химических институтов и лабораторий 44 городов и промышленных центров нашей страны.

При организации совещания поступило свыше 150 научных докладов, из них Оргкомитетом были отобраны для обсуждения 66 докладов. Пять докладов были заслушаны на двух пленарных заседаниях, а остальные на заседаниях 5 секций: общей, методов исследования, солей, металлов и секции простых соединений и силикатов. В обсуждении докладов приняло участие 117 человек. Большой интерес и оживленные прения вызвали доклады, посвященные основным вопросам дальнейшего развития физико-химического анализа и, в частности, проблемам современной теории растворов, учению Н. С. Курнакова о дальтонидах и бертоллидах, о химическом индивиде, о применении новых методов в физико-химическом анализе и др. В докладе академика Г. Г. Уразова «Современное состояние и пути развития физико-химического анализа» и в других докладах, заслушанных и обсужденных на совещании, было отмечено, что за последние 5 лет коллектив химиков, представителей школы физико-химического анализа, осуществляя исторические задачи, поставленные XIX Съездом Коммунистической партии, и руководствуясь решениями Партии и Правительства по дальнейшему развитию промышленности и сельского хозяйства, проделали большую работу. Теория и методы физико-химического анализа широко использовались различными научно-исследовательскими институтами, вузами и заводскими лабораториями нашей страны для решения научных и практических задач.

Значительные результаты были получены при изучении диаграмм состояния легких, редких и тугоплавких металлов и разработан ряд новых методов получения некоторых металлов высокой чистоты. Проведено физико-химическое исследование новых месторождений природных солей в Казахстане, Поволжье, Туве, Киргизии и других районах страны с целью научного обоснования путей переработки и использования природных солей и в народном хозяйстве. Исследованы диаграммы плавкости безводных солей в связи с их применением в качестве теплоносителей закалочных ванн и других целей. Разработан ряд новых методов получения перекисных соединений.

За последние 5 лет было издано 6 томов «Известий Сектора физико-химического анализа», в которых опубликовано около 250 оригинальных работ в области физико-химического анализа. Опубликован также ряд монографий и обобщенных трудов, посвященных физико-химическому анализу металлов и их сплавов, солей органических систем и другим вопросам.

Наряду с отмеченными достижениями в области физико-химического анализа на совещании был отмечен и ряд недостатков. Недостаточное внимание уделяется строению фаз переменного состава различных соединений, изучению кристаллических структур металлических сплавов и полупроводниковых материалов. Очень медленно внедряются в научно-исследовательскую работу новые важнейшие методики с применением меченых атомов, электронной микроскопии, рентгенографии при высоких и

низких температурах и др. В значительной мере отстают от запросов народного хозяйства и потребностей новой техники исследования металлических сплавов с особыми физическими свойствами (жаропрочные сплавы, полупроводники, сплавы редкоземельных металлов и др.). Недостаточное внимание уделяется научному обоснованию комплексной химической переработки минеральных солей и руд.

Весьма оживленные прения развернулись на Пленарных заседаниях при обсуждении весьма интересных докладов: проф. Б. М. Кедрова —«Предмет физико-химического анализа и его место в естествознании», проф. В. К. Семенченко — «Основные проблемы современной теории растворов», проф. Г. Б. Бокия — «Учение Н. С. Курнакова о дальтонидах и бертоллидах в свете теории структуры кристаллов Е. С. Федорова» и проф. Б. Ф. Ормонта — «Учение о химическом индивиде и некоторые основные законы химии». Дискуссия по докладу проф. Г. Б. Бокия была продолжена на секции физико-химического анализа Ученого совета ИОНХ Академии наук СССР. Некоторые из основных вопросов физико-химического анализа, освещенные в докладах, подвергались ранее обсуждению на специальных совещаниях, созванных в последние годы Институтом общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР, и посвященных твердым растворам (1944 г.), теории металлических сплавов (1952 г.), определению понятия химического соединения (1953 г.) и кристаллохимии (1953 г). На Совещании по кристаллохимии были, в частности, рассмотрены вопросы систематики интерметаллических фаз и кристаллохимии твердых растворов. Однако следует отметить, что материалы этих дискуссионных совещаний не получили еще широкого освещения в наших химических журналах.

Значительный интерес и оживленный обмен мнениями, вызвали многие доклады, заслушанные на заседаниях секций. В частности, следует отметить интересные доклады, посвященные физико-химическому анализу растворов (Н. А. Измайлов), структуре растворов (О. Я. Самойлов и М. И. Шахпаронов), химической природе веществ (Д. А. Петров), физико-химической теории пластичности (С. И. Губкин), применению радиоактивных индикаторов в физико-химическом анализе (А. В. Николаев), исследованию диффузии в двойных сплавах как новый метод физико-химического анализа (М. Б. Неймана и А. Я. Шиняева), ультразвуку и его применению в области физико-химического анализа сплавов (Н. Т. Гудцов и М. Н. Гавзе), физическим свойствам солевых расплавов и природе их структурных частиц (Н. П. Лужной, Н. Н. Евсеевой и И. П. Верещетиной), характеру растворимости доломита в воде и растворах гипса при различных парциальных давлениях углекислого газа (О. К. Янатьевой), растворимости малорастворимых солей в водных растворах электролитов (Э. Б. Штерниной и Е. В. Фроловой) и др.

Совещание вынесло пожелание о быстрейшем опубликовании материалов совещания (докладов и выступлений). Основные дискуссионные вопросы физико-химического анализа должны найти свое отражение на страницах нового журнала «Неорганическая химия», намечаемом к изданию в 1956 г.

В целях развития физико-химического анализа и его приложения для разрешения важнейших научных и народнохозяйственных задач и быстрейшего внедрения достижений науки в производство Совещание наметило в своих решениях программу дальнейших исследований и указало на необходимость:

1. Развития работ по методам изображения многокомпонентных систем, по теории химической диаграммы и применению термодинамики и статистической физики в физико-химическом анализе.

2. Усиления экспериментального и теоретического изучения жидких и твердых растворов, включающих в качестве компонентов металлы, соли, органические вещества, окислы и силикаты. Особое внимание следует уделить вопросу о строении растворов.

3. Обратить особое внимание на применение при физико-химическом исследовании новых методов меченых атомов, ультразвуковых, магнитных, оптических, электронной микроскопии, рентгенографии при различных температурах для изучения диаграмм состояния фазовых превращений и кристаллической структуры веществ. Одной из важнейших задач школы физико-химического анализа является создание фундаментального пособия монографии по методам физико-химического анализа, а также более широкая популяризация методов изображения сложных многокомпонентных систем применительно к металлургии, галургии, петрографии солей, геохимии, гидрохимии и геологии.

4. В области приложения физико-химического анализа к исследованию металлических сплавов развивать работы по исследованию диаграмм состояния, строения и свойств жаропрочных сплавов и высокопрочных легких сплавов, полупроводников, сплавов редких металлов, получения металлов высокой чистоты и определению их физико-химических констант.

Совещание отметило, что исследования в этом направлении должны быть усилены в Институте металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР и в других соответствующих институтах и лабораториях и возобновлены в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР.

5. В области физико-химического анализа солевых систем и исследования природных солей обратить внимание на развитие работ по изучению структуры, строения и термодинамических свойств солей и солевых расплавов; на изучение водно-солевых

равновесий и солевых расплавов с дальнейшим увеличением числа компонентов и расширением диапазонов применения факторов равновесия (температур и давлений).

Обратить особое внимание на физико-химическое изучение солевых богатств в новых соленосных районах страны (БССР, Зап. Казахстана, Поволжья, восточных районов), а также продолжить работу по исследованию и комплексному использованию природных солей Кара-богаз-гола, Киргизии, соляных озер Западной Сибири, Прикаспия и Приаралья.

6. Необходимо дальнейшее развитие исследований по созданию научных основ синтеза перекисных соединений, соединений бора, гидридов и других соединений и изучению окислов, гидроокислов, карбидов, нитридов, сульфидов, селинидов, теллуридов ряда элементов, в особенности редких.

Совещание вынесло решение о целесообразности созыва в ближайшие годы специальных совещаний, посвященных обсуждению вопросов по химии металлических сплавов, физико-химическому анализу солевых систем и природных солей, химии расплавленных солей, физико-химическому анализу перекисных соединений, теории растворов. Отмечена также необходимость продолжения обсуждения дискуссионных вопросов по определению понятия химического индивида, соединения, фазы, компонента и др.

В целях более широкого внедрения физико-химического анализа в практику преподавания в вузах следует расширить соответствующие разделы программ и курсов по общей, неорганической и физической химии.

В решении совещания нашли отражение высказывания многих участников совещания о необходимости расширения координации работ в области физико-химического анализа с включением в план координации химических учреждений Академии наук СССР, республиканских Академий наук, отраслевых институтов и лабораторий, ведущих исследования в этом направлении.

Совещание призвало научных сотрудников, работающих в области физико-химического анализа, еще больше укреплять связь науки с производством и смелее внедрять совместно с работниками промышленности научные достижения и новую технику в народное хозяйство.

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

Подписано к печати 31. I. 1956 г. Т-01435 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$
Бум. л. $4^1/_4$ Печ. л. 11,65+2 вклейки Уч.-изд. л. 11,5 Тираж 3800 экз. Зак. 2006
2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 10 руб. 50 коп.

